ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 6

MIT 126 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Kar

Nin
Nob
M.
Joh

Fra

Kur

Gün

W.

Ado
A.

Gul

A.

U.

Kla

O.

H.

K.

W.

P.
Gu

H.

Inhalt von Band 6.

Heft 1.

Ausgegeben im November 1929.

Seite

Heft 2.

Ausgegeben im November 1929.

Heft 3.

Ausgegeben im Dezember 1929.

Heft 4.

Ausgegeben im Januar 1930.

Heft 5.

Ausgegeben im Februar 1930.

Heft 6.

Ausgegeben im Februar 1930.

Zur Kenntnis der Faserdiagramme von Kupfer-Alkali-Cellulose.

(Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. IV[1].)

Von

Carl Trogus und Kurt Hess.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 29.)

Cellulosefasern setzen sich mit alkalihaltigen Kupferamminlösungen zu faserigen Cellulose-Kupfer-Verbindungen um. In Abhängigkeit von Kupfer- und Alkalikonzentration bilden sich zwei Verbindungen, die typische Faserdiagramme liefern. Verbindung I entspricht der Zusammensetzung nach der sogenannten NORMANN-Verbindung der Cellulose und hat eine Faserperiode von 10·5 Å ± 0·2, Verbindung II ist kupferreicher als Verbindung I und hat eine Faserperiode von 15·7 Å ± 0·2. Beide Verbindungen geben nach dem Entkupfern faserige Cellulose zurück, die das Faserdiagramm der mercerisierten Cellulose zeigt.

I. Über die Bildung faseriger Kupfer-Alkali-Cellulose[2].

Nachdem durch frühere Arbeiten[3]) das System Cellulose-Kupfer-Alkali auf Grund polarimetrischer Messungen exakter Untersuchung in dem Konzentrationsbereich zugänglich geworden ist, in dem die Cellulose in Lösung geht, schien es wünschenswert, das System auch in dem Konzentrationsbereich kennen zu lernen, in dem die Cellulose nur teilweise oder gar nicht gelöst ist[4]).

Aus einer gemeinsam mit Herrn KARL UHL durchgeführten Arbeit, die ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht wird, geht hervor, dass sich Cellulose bei höherem Alkaligehalt der Kupfertetramminlösung mit Kupfer und Alkali ohne Störung des Faserverbandes zu Kupfer-Alkali-Verbindungen umsetzt, die dem Typus nach den Ver-

[1]) III. Mitteilung: K. HESS und C. TROGUS, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 55. 1929. [2]) Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche beziehen sich nur auf Natriumhydroxyd. [3]) K. HESS und E. MESSMER, Berl. Ber. **54**, 834. 1921; **55**, 2432. 1922; **56**, 857. 1923. Ann. Chem. **435**, 7. 1923. E. BAUR, Kolloid-Ztschr. **36**, 257. 1925. K. HESS und E. MESSMER, Kolloid-Ztschr. **36**, 260. 1925. K. HESS, E. MESSMER und N. LJUBITSCH, Ann. Chem. **444**, 317. 1925. E. MESSMER, Z. physikal. Chem. **126**, 369. 1927. D. MACGILLAVRY, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 18. 1929. K. HESS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 489, 583. 1929. H. ZEISE, Kolloid-Ztschr. **47**, 248. 1929. K. HESS, Kolloid-Ztschr. **48**, 141. 1929. [4]) Die ersten orientierenden Versuche hierüber sind noch mit Herrn E. MESSMER ausgeführt worden.

bindungen entsprechen, die nach den früheren Untersuchungen[1]) im Bereich der Lösung anzunehmen sind und die dadurch charakterisiert sind, dass Kupfer ähnlich wie z. B. in den bekannten komplexen Kupfer-Weinsäure-Verbindungen[2]) in das Cellulosemolekül unter Bildung eines anionen Cellulosekomplexes eintritt. Dabei entsteht im löslichen Gebiet ein Anion der Zusammensetzung $[CuC_6]^-$, im unlöslichen ein Anion der Zusammensetzung[3]) $[Cu(C_6)_2]^{--}$. Diese beiden

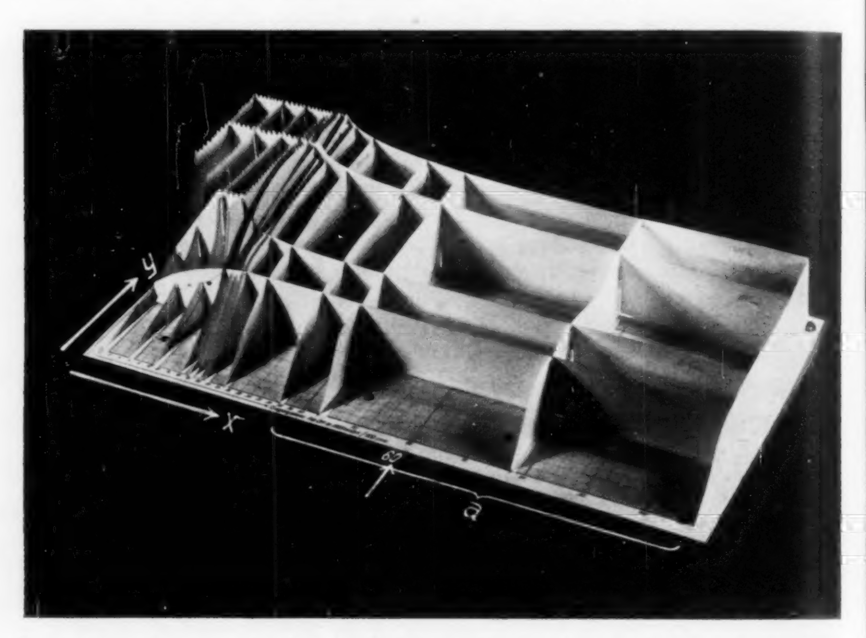


Fig. 1. Raumdiagramm des Systems Cellulose—Kupfertetramminhydroxyd—Natriumhydroxyd. x = Richtung steigender Konzentrationen von Natriumhydroxyd; y = Richtung steigender Kupferkonzentrationen; a = Bereich vollständiger Unlöslichkeit. Der Pfeil gibt die Lage der Kurven II bzw. I der Fig. 2 an.

Anionen werden durch die gegenwärtigen Basen $NaOH$ bzw. $[Cu(NH_3)_4][OH]_2$ unter Salzbildung nach Massgabe ihrer relativen Konzentrationen neutralisiert.

[1]) Vgl. auch W. Traube, Berl. Ber. **54**, 3220. 1921; **55**, 1899. 1922; **56**, 268. 1923. [2]) Man vgl. dazu auch die bekannten komplexen Kupferalkaliverbindungen des Glycerins (F. Bullnheimer, Berl. Ber. **31**, 1453. 1898. W. Traube, Berl. Ber. **54**, 3220. 1921; **55**, 1899. 1922; **56**, 268. 1923). [3]) Wir lassen bei diesen Formulierungen Fragen des Polymerisations- bzw. Assoziationsgrades der Verbindungen unberücksichtigt.

Fig. 1 gibt das von Herrn UHL für das in Frage stehende System ausgearbeitete Raumdiagramm wieder, in dem in Richtung x steigende $NaOH$-Konzentrationen[1]), in Richtung y steigende Kupferkonzentrationen (beide in mg Mole/100 cm³ Lösung) und senkrecht zu x und y die von der Faser[2]) aufgenommene Kupfermenge in mg Mole Cu/5 mg Mole $C_6H_{10}O_5$ angegeben ist. Dem Raumdiagramm entspricht ein Flottenverhältnis von 5 mg Mol $C_6H_{10}O_5$/100 cm³ Lösung. Die Lösung ist in bezug auf Ammoniak 20%ig.

Aus dem Raumdiagramm wurde aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, gefolgert, dass im unlöslichen Gebiet (vgl. a in Fig. 1) die Faser aus einer Mischung zweier Komplexsalze besteht[3]), von denen für das eine die Zusammensetzung I, für das andere die Zusammensetzung II in Frage kommt

$$[Cu(C_6)_2]Na_2 \quad \text{(I)} \quad \text{und} \quad [Cu(C_6)_2]_2[Cu(NH_3)_4]Na_2. \quad \text{(II)}$$

Während die Zusammensetzung I[4]) gut begründet werden kann, ist die Zusammensetzung der Verbindung II unsicher (vgl. S. 10). Möglicherweise hat die Verbindung II die Zusammensetzung

$$[Cu(C_6)_2][Cu(NH_3)_4].$$

Die Bildung der beiden Komplexsalze erfolgt in dem Sinne, dass mit steigender Kupferkonzentration mehr von Verbindung II, mit steigender $NaOH$-Konzentration mehr von Verbindung I gebildet wird. Der Einfachheit halber werden im folgenden beide Salze mit den Ziffern I und II bezeichnet.

Erhöht man das Verhältnis der Konzentrationen von Kupfertetramminhydroxyd zu Natriumhydroxyd, so beginnt von einem bestimmten Wert an die Auflösung innerhalb eines engen Konzentrationsbereichs der Alkalikonzentration. Innerhalb dieses Bereichs vollzieht sich unter Kupferaufnahme die in ihrem Mechanismus noch unklare Umwandlung des Anions $Cu(C_6)_2$ in das lösliche Anion CuC_6. Der im Raumdiagramm Fig. 1 auf der linken Seite gezähnt umgrenzte Raum ist das Gebiet vollständiger Lösung.

---

[1]) In dem Raumdiagramm der Fig. 1 sind die Konzentrationen als Anfangskonzentrationen eingetragen. [2]) In der vorliegenden Arbeit beziehen sich alle Angaben auf mit Chlordioxyd-Natriumsulfit gereinigte Ramiefaser. Die Untersuchung ist auch auf andere Faserarten ausgedehnt worden, worüber in der ausführlichen Abhandlung berichtet wird. [3]) Eventuell auch aus einem Salz mit gemischtem Kation. [4]) Die Frage über den Ammoniakgehalt dieser Verbindungen muss noch offen bleiben.

Durch erschöpfende Behandlung der Faser im Bereich der Unlöslichkeit (z. B. bei Gegenwart von 60 mg Mol $NaOH$/100 cm³ Lösung) mit 5- bis 10%igem wässerigem Natriumhydroxyd, kann man das Kupfertetramminion des Anions $[Cu(C_6)_2]^{--}$ gegen Na^+ austauschen, wobei eine faserige Kupfer-Alkali-Cellulose erhalten wird, bei der auf 2 C_6 annähernd 1 Cu kommt. Diese Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie die NORMANN-Verbindung, die bisher durch Fällung aus Cellulose-Kupferlösungen mit Alkali und nachfolgendem Auswaschen mit Alkali gewonnen wurde[1]), und die auch dadurch erhalten werden kann, dass man nach dem Vorschlag von NORMANN[2]) Cellulosefasern mit einer Lösung von Kupferhydroxyd in wässeriger Natronlauge schüttelt oder rührt. Wir zweifeln daher nicht, dass in der durch Auswaschen mit Alkali gewonnenen faserigen Kupfer-Alkali-Cellulose die NORMANN-Verbindung in Faserform vorliegt.

Für die unter II mitgeteilten Röntgenbefunde sind im wesentlichen Kupfer-Alkali-Fasern benutzt worden, deren Zusammensetzung aus Kurven I, II und III der Fig. 2 hervorgeht.

In Fig. 2 (vgl. auch Tabelle 3) ist durch Kurve I die von 5 mg Mol Cellulose bei Gegenwart von 60 mg Mol $NaOH$/100 cm³ Lösung aufgenommene Menge Kupfer in Abhängigkeit von der Kupfergleichgewichtskonzentration dargestellt, wobei die Kupferaufnahme noch wesentlich über den Bereich des Raumdiagramms der Fig. 1 verfolgt wurde (bis zu einer Kupfergleichgewichtskonzentration von 20·4 mg Mol Cu/100 cm³ Lösung; das entspricht bei 5 mg Mol Faser/100 cm³ Lösung einer Ausgangskonzentration von 23·89 mg Mol Cu/100 cm³ Lösung). In Kurve II der Fig. 2 ist die Abhängigkeit der Kupferaufnahme durch die Faser von der Kupferanfangskonzentration dargestellt[3]). Die Kurve II (und entsprechend auch Kurve I) hat im Raumdiagramm die durch den in Fig. 1 angegebenen Pfeil gekennzeichnete Lage. Kurve III der Fig. 2 gibt das bei jeweils den gleichen Konzentrationen durch 10%ige Natronlauge nicht auswaschbare Kupfer wieder, ebenfalls in Abhängigkeit von der Kupfergleichgewichtskonzentration der ursprünglichen Kupferlösung.

Wegen der Bedeutung für die in Abschn. II mitgeteilten Röntgenbefunde sei der Verlauf der Kurven kurz diskutiert. Kurve I (und entsprechend II) steigt zunächst geradlinig steil an, biegt nach der Aufnahme von 2·5 Mole Kupfer auf 5 Mole $C_6H_{10}O_5$ scharf um, und steigt dann nur noch langsam mit zunehmender Kupfergleichgewichts-

---

[1]) K. HESS und E. MESSMER, Berl. Ber. **55**, 2439. 1922. W. TRAUBE, Berl. Ber. **56**, 268. 1923. [2]) NORMANN, Chem.-Ztg. **30**, 584. 1906. [3]) Über die Abhängigkeit der Kupferaufnahme von dem Verhältnis Lösungsvolumen zur Fasermenge (Flottenverhältnis) vgl. die demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung.

konzentration. Wir deuten diesen Verlauf der Kurve so, dass im steil ansteigenden Teil der Kurve die Cellulose zur NORMANN-Verbindung umgesetzt wird, so dass am Knickpunkt alle Cellulose in die Verbindung I der obigen Zusammensetzung übergeführt ist. Der weitere Verlauf der Kurve wird dann durch das Verhältnis

$$\frac{\text{Konz. } [Cu(NH_3)_4][OH]_2}{\text{Konz. } NaOH}$$

bestimmt, von dem es abhängt, in welchem Mischungsverhältnis Verbindung I und Verbindung II im Bodenkörper gebildet wird.

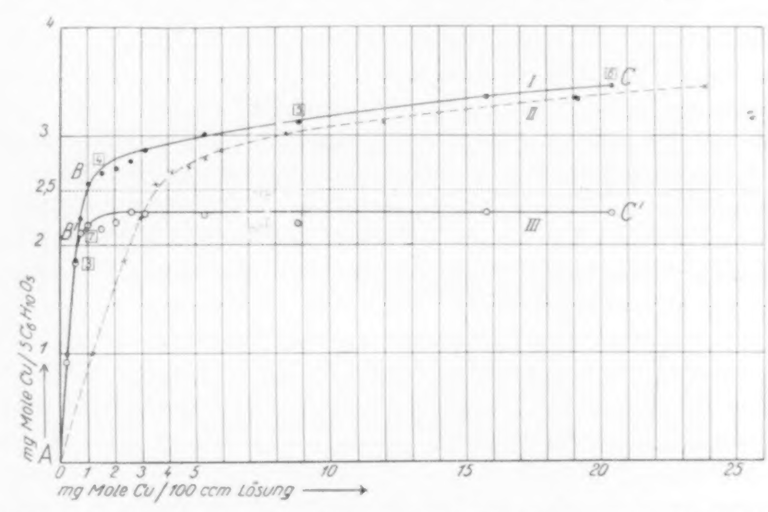


Fig. 2. **Abhängigkeit der Kupferaufnahme durch Ramiefaser** von der Kupferkonzentration der Kupferamminlösung. **Kurve I** die Abhängigkeit von der Kupfergleichgewichtskonzentration; **Kurve II** die Abhängigkeit von der Kupferanfangskonzentration; **Kurve III** gegen 10 Gewichtsproz. $NaOH$ resistentes Kupfer in Abhängigkeit von der Kupfergleichgewichtskonzentration der ursprünglichen Kupferamminlösung.

Dabei zeigen die Kupferaufnahmen der Fasern nach dem Knick B (bzw. B') zunächst eine deutliche, wenn auch geringe Unstetigkeit, die wir ausser Betracht lassen. Es sei ferner darauf hingewiesen, dass der Kupfergehalt, der nach dem Auswaschen mit 10%iger Natronlauge gewonnenen Kupferfaser ein wenig tiefer liegt als dem Verhältnis 1 $Cu : 2\ C_6$ entspricht, nämlich durchschnittlich bei 0·896 $Cu : 2\ C_6$ (vgl. in Fig. 2 die Abweichung der beobachteten Kurve III von der durch die gestrichelte horizontale Linie angedeuteten Äquivalenz 1 $Cu : 2\ C_6$). Die Ursache für diese Abweichung ist auf die Art des Auswaschens zurückzuführen. Da den Fasern nach dem Herausnehmen aus der Kupferamminlösung und dem vorsichtigen Abpressen noch beträchtliche Mengen der Kupferlösung anhaften

(etwa 9 g/1 g Trockensubstanz), sind zu Beginn des Auswaschens mit 10%iger Natronlauge die Bedingungen vorhanden, unter denen das Gleichgewicht

$$[C_6] + [Cu(NH_3)_4] \rightleftarrows [Cu(C_6)_2]$$

etwas nach links verschoben wird.

II. Röntgenographische Untersuchung der faserigen Kupfer-Alkali-Cellulose.

Die aus der Untersuchung des Systems Kupfer-Alkali-Cellulose im unlöslichen Bereich gefolgerte Bildung von mindestens zwei chemischen Verbindungen findet dadurch eine Bestätigung, dass die faserige Kupfer-Alkali-Cellulose je nach dem Kupfergehalt zwei charakteristische Faserdiagramme liefert, die von dem der Cellulose (vgl. Fig. 7) bzw. der Hydratcellulose (vgl. Fig. 8) vollständig verschieden sind. Fig. 3 bis 6 geben Röntgenbilder senkrecht zur Faserachse durchleuchteter Fasern mit steigendem Kupfergehalt wieder. Der Kupfergehalt der Faserproben entspricht den Punkten in Kurve I der Fig. 2, die mit den den Diagrammnummern entsprechenden Zahlen 3, 4, 5 und 6 bezeichnet sind. Der Kupfergehalt dieser Faserproben, bezogen auf 5 mg Mol $C_6H_{10}O_5$, beträgt für 3: 1·86, für 4: 2·56, für 5: 3·11, für 6: 3·44 mg Mole Cu. Nach dem Auswaschen mit 10%iger Natronlauge wurde von Punkt 7 der Kurve III ab immer das Röntgendiagramm der Normann-Verbindung (vgl. Fig. 4) erhalten. Alle Faserproben sind mit der Gleichgewichtslösung bedeckt, im abgeschlossenen Keesom-Röhrchen durchstrahlt worden, um sicher zu sein, dass die durchstrahlten Fasern dem Zustand im Raumdiagramm entsprechen. Dies hat zur Folge, dass im Röntgendiagramm der amorphe Ring der jeweiligen Gleichgewichtslösung mit auftritt, was indessen die Vermessbarkeit der Diagramme nicht beeinträchtigt.

Aus dem Vergleich der Diagramme (vgl. Tabelle 1 und 2) geht hervor, dass das Diagramm der Fig. 3 ein Mischdiagramm ist, das einerseits die charakteristischen Äquatorialinterferenzen natürlicher Cellulosefasern (vgl. Fig. 7) zeigt, andererseits auf dem Äquator und den Schichtlinien die für das Diagramm der Normann-Verbindung (Verbindung I) typischen Interferenzen. Im Diagramm der Fig. 4 sind die Celluloseinterferenzen verschwunden, man erkennt nur noch das wohl ausgebildete Diagramm der Normann-Verbindung, die daher am scharfen Knickpunkt B der Kurve I gegenüber der Cellulose in einer solchen Konzentration in der Faser vorliegt, dass sie sich im Diagramm nur noch allein ausprägt.

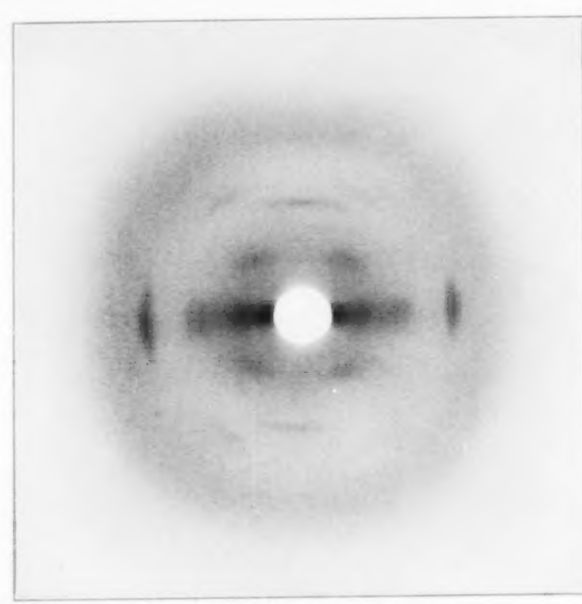


Fig. 3. Mischdiagramm von natürlicher Cellulose und NORMANN-Verbindung. Natürl. Grösse. Plattenabstand 51·0 mm.

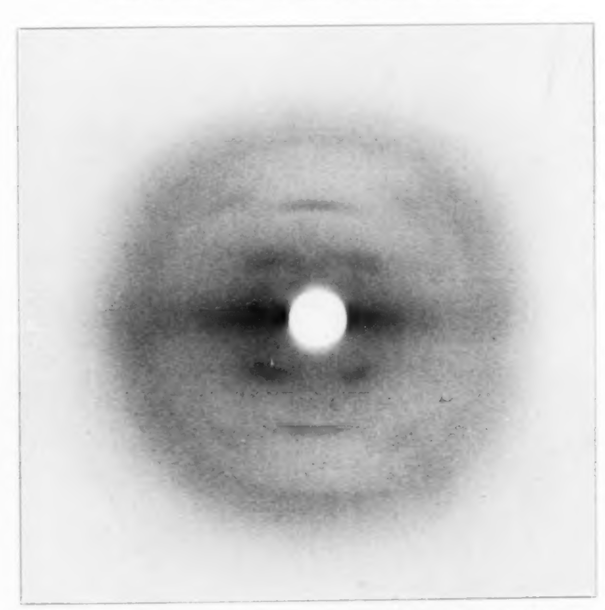


Fig. 4. Das Faserdiagramm der NORMANN-Verbindung. Natürl. Grösse. Plattenabstand 51·0 mm.

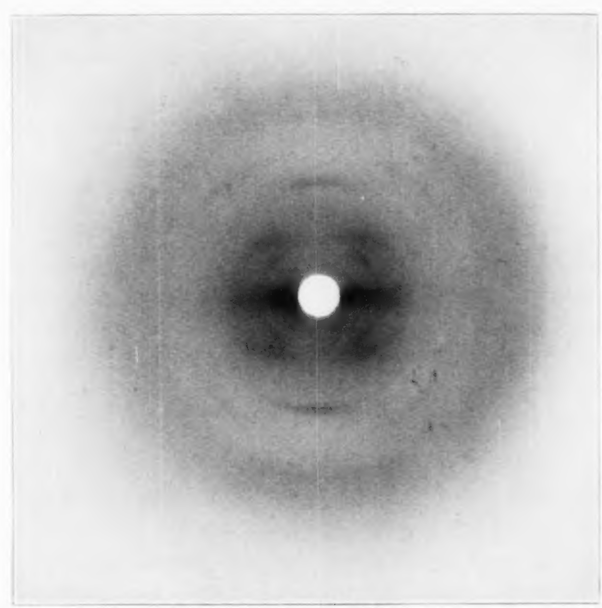


Fig. 5. Mischdiagramm von NORMANN-Verbindung und Verbindung II. Natürl. Grösse. Plattenabstand 51·0 mm.

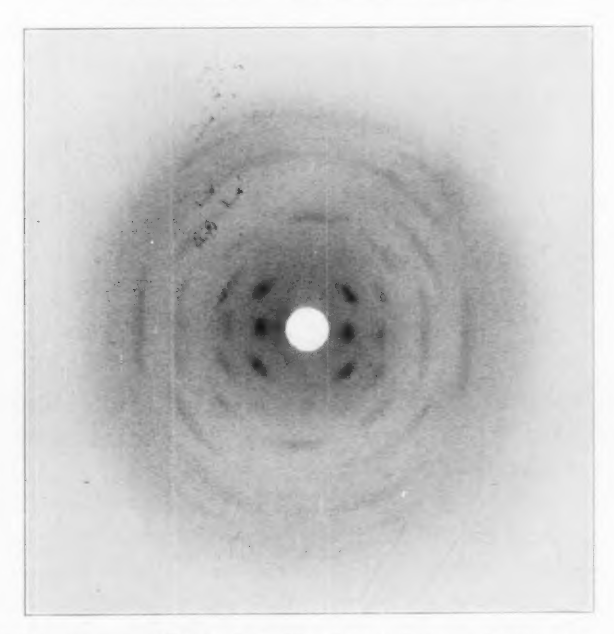


Fig. 6. Faserdiagramm von Verbindung II. Natürl. Grösse. Plattenabstand 51·0 mm

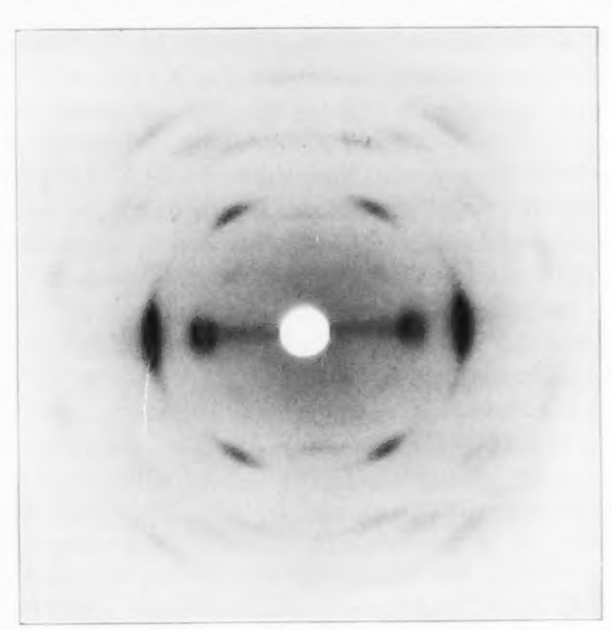


Fig. 7. Faserdiagramm von natürlicher Ramie. Natürl. Grösse. Plattenabstand 51·5 mm.

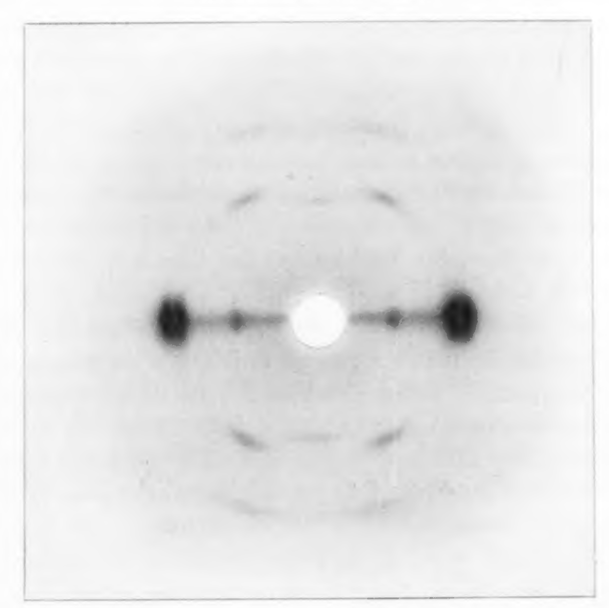


Fig. 8. Faserdiagramm von mercerisierter Ramie (Hydratcellulose). Natürl. Grösse. Plattenabstand 51·5 mm.

Durch die Röntgenuntersuchung ist also bewiesen, dass im steil ansteigenden Kurvenabschnitt AB der Fig. 2 eine mit der Kupferkonzentration zunehmende Bildung einer neuen chemischen Verbindung erfolgt.

Röntgenaufnahmen von Faserproben mit Kupfergehalten, die innerhalb des Kurvenabschnitts BC der Kurve I der Fig. 2 liegen, lassen mit steigendem Kupfergehalt neben dem Röntgendiagramm der Normann-Verbindung ein neues, von dem der Normann-Verbindung vollständig verschiedenes Diagramm erkennen (vgl. das Mischdiagramm Fig. 5). Mit steigendem Kupfergehalt der Lösung tritt in derartigen Mischdiagrammen das Diagramm der Normann-Verbindung mehr und mehr zurück, bis es schliesslich bei einem Kupfergehalt der Faser von 3·35 mg Mol Cu/5 mg Mol C_6 bzw. bei einer Gleichgewichtskonzentration der Lösung von 15·76 mg Mol Cu/100 cm³ Lösung nicht mehr beobachtet werden kann, und das neue Diagramm, das in Fig. 6 wiedergegeben ist, in voller Schärfe erscheint. Bei weiterer Aufnahme von Kupfer durch die Faser bis zu 3·44 mg Mol Cu/5 mg Mol C_6 entsprechend einer Gleichgewichtskonzentration der Lösung von 20·45 mg Mol Cu/100 cm³ Lösung, beobachteten wir im Diagramm keine Änderungen mehr.

Wenn auch wegen der vollständigen Verschiedenheit dieses Diagramms von dem der Normann-Verbindung darüber kein Zweifel bestehen kann, dass diesem neuen Diagramm eine von der Normann-Verbindung verschiedene Verbindung zugrunde liegt, so ist doch die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung noch nicht so gesichert, wie die der Normann-Verbindung. Zwar besitzen die Fasern, die das neue Diagramm zeigen, bei maximaler Kupferaufnahme etwa 1½ Mole Cu/2 Mole C_6, so dass eine Verbindung der Zusammensetzung II (vgl. S. 3) in Frage kommt. Das Diagramm der Normann-Verbindung ist aber auch bereits schon bei einem Kupfergehalt der Faser, der wesentlich unterhalb dieser Äquivalenz liegt, vollkommen zugunsten des neuen Diagramms verschwunden. Es ist daher nicht sicher, ob die angegebene Zusammensetzung tatsächlich den Endpunkt des Umsatzes wiedergibt. Da aus experimentellen Gründen die Gleichgewichtskonzentration des Kupfers nicht mehr gesteigert werden konnte, war der Umsatz nicht weiter zu verfolgen. Es besteht daher noch die Möglichkeit, dass die in Frage stehende Verbindung II mehr Kupfer enthält und dann der Zusammensetzung $[Cu(C_6)_2][Cu(NH_3)_4]$ analog der Normann-Verbindung entspricht, und sich von der

NORMANN-Verbindung nur durch das Kation unterscheidet. In diesem Falle wäre das oben angegebene Äquivalenzverhältnis $1^1/_2\, Cu : 2\, C_6$ zufällig und käme dadurch zustande, dass neben der neuen Verbindung noch NORMANN-Verbindung vorliegt[1]).

Trotz dieser noch bestehenden Unsicherheit lässt sich auch röntgenographisch zeigen, dass Verbindung I und II in einem Gleichgewicht zueinander stehen, das durch das Verhältnis

$$\frac{\text{Konz. } [Cu(NH_3)_4][OH]_2}{\text{Konz. } NaOH}$$

geregelt wird. In dem bisher röntgenographisch näher untersuchten Bereich geben Kupfer-Alkali-Fasern, die das Diagramm der Verbindung II zeigen, nach dem Einbringen in Lösungen mit höherem Natronlaugegehalt das Diagramm der NORMANN-Verbindung und umgekehrt liefern Fasern, die das Diagramm der NORMANN-Verbindung zeigen, beim Herabsetzen der Alkalikonzentration das Diagramm der Verbindung II.

Es sei noch bemerkt, dass neben dem in Fig. 2 wiedergegebenen, röntgenographisch genau untersuchten Kurvenbereich im übrigen Bereich des Raumdiagramms der Fig. 1 bisher erst einzelne Röntgenaufnahmen gemacht wurden. Zur vollständigen röntgenographischen Erschliessung des Systems wird es notwendig sein, auch an den anderen Kurven des Raumdiagramms ähnlich vollständige Serienversuche durchzuführen. Wir konnten bisher feststellen, dass gegen den löslichen Bereich des Systems hin die Röntgendiagramme schwächer werden (ausserdem stärker schleiern und leichter zu DEBYE-SCHERRER-Ringen verschmieren) bzw. ganz verschwinden. Parallel dazu nimmt der Quellungsgrad der Fasern zu. Während der Quellungsgrad, gemessen am grössten Durchmesser der natürlichen Faser, im Bereich BC der Kurve I der Fig. 2 200 bis 300% beträgt, steigt er im Gebiet, in dem das Röntgendiagramm praktisch verschwindet, auf 700 bis 1000% und noch höher[2]).

Das Faserdiagramm der Verbindung I.

Dieses Diagramm ist auf dem Äquator durch mindestens vier Interferenzen charakterisiert, von denen keine mit denen der Cellulose übereinstimmen (vgl. im übrigen dazu Tabelle 1, S. 12). Am auffälligsten ist die Interferenz A_0 nahe am Durchstosspunkt, die die weitaus grösste Intensität aller Punkte des Diagramms hat. Die erste Schichtlinie ist durch eine deutliche Interferenz I_1 ausge-

[1]) Und zwar bei dem im Maximum experimentell erreichten Kupfergehalt im Verhältnis 1:1. [2]) Zur Bestimmung des Quellungsgrades wurden jeweils 50 Einzelfasern mit dem Okularmikrometer ausgemessen. Die Quellung ist auf den grossen Durchmesser der verwendeten Ramiefasern bezogen.

zeichnet, die gleichfalls für das Diagramm charakteristisch ist, und die im Cellulosediagramm fehlt. Auf der zweiten Schichtlinie ist eine scharfe meridiale Sichel zu erkennen, an der bei einer Faserperiode von 10·5 Å der diatrope Punkt liegen sollte. Die Entscheidung, ob es sich im Punkt II_0 um den diatropen oder um einen pseudodiatropen Punkt handelt, ist wegen der grossen Perioden quer zur Faserachse schwierig[1]). Auf der dritten Schichtlinie ist der Punkt III_0 mit etwa der gleichen Intensität wie II_0 vorhanden, er fällt mit dem unteren Rande des amorphen Ringes zusammen, der von der Kupferamminlösung stammt, unter der die Fasern durchleuchtet worden sind. Bei Schrägaufnahmen, die auf die dritte Schichtlinie eingestellt waren, beobachtet man ausserdem noch eine scharfe meridiale Sichel auf der vierten Schichtlinie[2]).

Tabelle 1. Bestimmung der Faserperiode der NORMANN-Verbindung (Verbindung I).

	Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	d in Å	Schichtlinienprodukt	Faserperiode	Bemerkungen
A_0	s.s.st.	0·00216	16·6	—	—	Stärkste Intensität
A_1	st.	0·00630	9·86	—	—	
A_2	m.st.	0·0119	7·15	—	—	
A_3	m.sch.	0·0206	5·34	—	—	A_3 fällt mit B_2 des Cellulosediagramms zusammen, ist aber schwächer
I_1	s.st.	0·0093	7·99	0·1471	**10·46** (**10·5**)[3])	
II_0	s.st.	0·0216	5·25	—	**10·5**	II_0 fällt etwa mit II_0 des Cellulosediagramms zusammen, ist aber stärker
II_1	m.st.	0·0347	4·13	0·292	**10·53**	
III_0	st.	0·0492	3·47	—	**10·4**	

Die Faserperiode der faserigen NORMANN-Verbindung beträgt demnach 10·5 Å ± 0·2.

[1]) Vgl. die näheren Ausführungen gelegentlich der Diskussion des Faserdiagramms der Trimethylcellulose bei C. TROGUS und K. HESS, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 329 bis 334. 1929. [2]) Man muss daher mit der Möglichkeit rechnen, dass in der NORMANN-Verbindung ähnlich wie bei der Trimethylcellulose in der Faserrichtung keine zweizählige Schraubenachse vorkommt. [3]) Dieser Wert ist aus dem Vertikalabstand der beiden Punkte I_1 berechnet.

Das Faserdiagramm der Verbindung II.

Dieses Diagramm (vgl. Tabelle 2) zeigt auf dem Äquator wiederum eine scharfe Interferenz A_0[1]), die wohl die stärkste Interferenz des Diagramms ist. Sie entspricht einem Netzebenenabstand von 13·95 Å, während A_0 der Verbindung I einem Netzebenenabstand von 16·6 Å entspricht. Daneben zeigen sich noch auf dem Äquator mindestens drei scharfe Interferenzen geringerer Intensität, die weder den Äquatorialinterferenzen der Cellulose, noch denen der Verbindung I entsprechen.

Tabelle 2. Bestimmung der Faserperiode der Verbindung II.

	Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	d in Å	Schichtlinienprodukt	Faserperiode	Bemerkungen
A_0	s.st.	0·003045	13·95	—	—	Hauptintensität
A_1	st.	0·0103	7·61	—	—	
A_2	m.st.	0·0242	4·99	—	—	
A_3	m.st.	0·0427	3·73	—	—	
I_1	s.st.	0·00572	10·02	0·0978	**15·75** (15·3)[2])	
I_2	m.st.	0·0131	6·82	0·0980	**15·72**	
I_3	m.sch.	0·0264	4·80	0·1001	**15·38**	
I_4	sch.	0·0432	3·71	0·0960	**16·05**	
II_1	sch.	0·0132	6·82	0·200	**15·4**	
II_2	sch.	0·0206	5·34	0·196	**15·62**	
II_3	s.sch.	0·0340	4·20	0·201	**15·32**	
II_4	s.sch.	0·0314	3.39	0·190	**16·2**	
III_0	st.	0·0217	5·23	—	**15·69**	III_0 entspricht der Lage nach etwa II_0 des Cellulosediagramms, ist aber viel intensiver
III_1	s.sch.	0·0252	4·88	0·295	**15·67**	
IV_1	sch.	0·0489	3·49	—	(14·0)[2])	Schwer auswertbar, weil diese Intensitäten mit dem amorphen Ring der Kupferamminlösung zusammenfallen
IV_2	sch.	0·0637	3·05	—	--	

Auf der ersten Schichtlinie beobachtet man ähnlich wie bei der Verbindung I einen auffallend starken Punkt I_1, der hier fast an

[1]) Es ist möglich, dass zwischen dem Durchstosspunkt und der Interferenz A_0 noch eine Interferenz liegt, da sich bei enger Ausblendung des Brennstrahls nahe am Durchstosspunkt äquatoriale Schwärzungsstellen zeigen, über deren Realität sich nähere Aussagen erst durch Aufnahmen mit streng monochromatischer Strahlung machen lassen. [2]) Die eingeklammerten Werte sind aus den Vertikalabständen der entsprechenden Punkte berechnet.

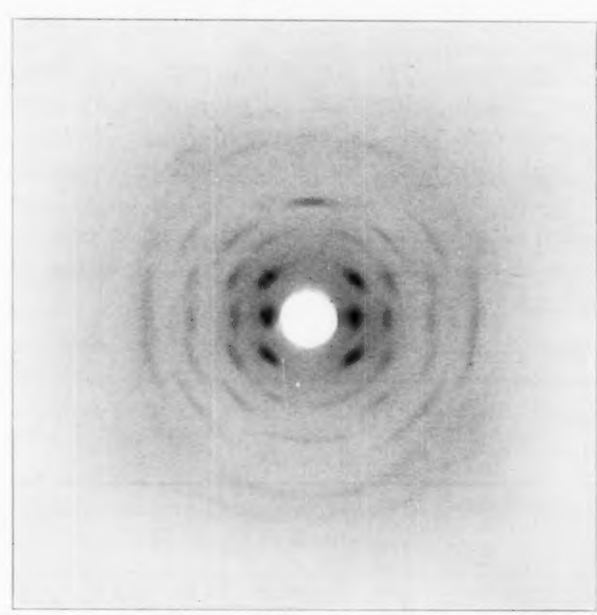


Fig. 9. Faserdiagramm von Verbindung II, auf die 3. Schichtlinie eingestellt ($\beta = 81° 30'$). Natürl. Grösse. Plattenabstand 51 mm.

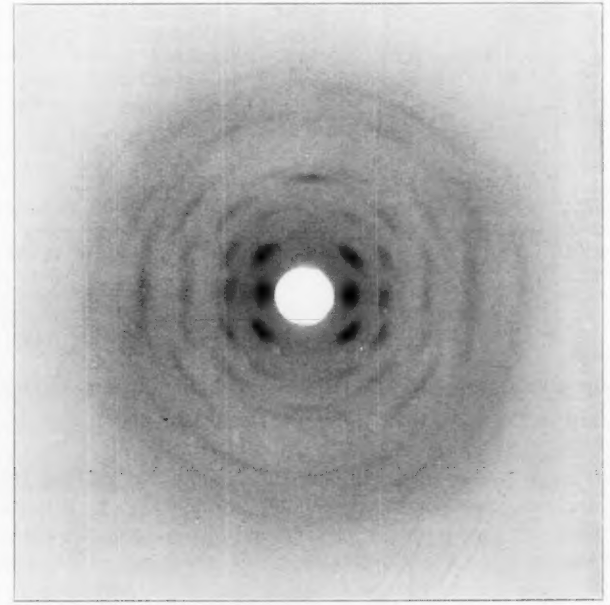


Fig. 10. Faserdiagramm von Verbindung II, auf die 1. Schichtlinie eingestellt ($\beta = 87° 10'$). Natürl. Grösse. Plattenabstand 51 mm.

die Intensität von A_0 heranreicht. Im übrigen ist die erste Schichtlinie besonders gut ausgebildet. Die zweite Schichtlinie ist der Intensität nach schwach. Auf dem Meridian kann man auf der ersten und zweiten Schichtlinie keine diatropen Punkte beobachten, auf der dritten Schichtlinie zeigt sich eine meridiale Sichel mittlerer Intensität, die aber möglicherweise ein pseudodiatroper Punkt ist[1]).

Die sich aus Tabelle 2 ergebende Faserperiode der Verbindung II ist eindeutig $15 \cdot 7 \pm 0 \cdot 2$ Å.

Aus Schrägaufnahmen, die auf die dritte Schichtlinie eingestellt sind ($\beta = 81° 30'$), geht hervor, dass III_0 mit stärkerer Intensität erscheint (vgl. Fig. 9) und auf der sechsten Schichtlinie wiederkehrt. Auf der ersten und zweiten, sowie vierten und fünften Schichtlinie erkennt man keine diatropen Punkte. Auch in Schrägaufnahmen, die auf die erste Schichtlinie eingestellt sind ($\beta = 87° 10'$) treten nur die diatropen Punkte auf der dritten und sechsten Schichtlinie hervor (vgl. Fig. 10). Man wird daher für die Verbindung II eine dreizählige Schraubenachse in Betracht zu ziehen haben.

Über die Gitterveränderungen beim Auswaschen des Kupfers.

Behandelt man die Kupfer-Alkali-Fasern, die das Röntgenbild der Verbindung II geben, vorsichtig in mässig gespanntem Zustand mit 5- bis 10%igem wässerigem $NaOH$ oder mit einer Lösung, die 20% NH_3 und etwa 2% $NaOH$ enthält, so entsteht eine Kupfer-Alkali-Faser, die das Diagramm der Verbindung I zeigt. Andererseits erhält man durch Einlegen gespannter Kupfer-Alkali-Fasern von der Zusammensetzung der Verbindung I in Kupferamminlösung solcher Zusammensetzung, bei der die Verbindung II unmittelbar entsteht, das Diagramm der Verbindung II. Der durch Auswaschen des Kupfers erzielte Übergang von II nach I ist demnach reversibel.

Beim Auswaschen der Kupfer-Alkali-Fasern mit ammoniakhaltiger Natronlauge sind zwei Auswaschstufen zu unterscheiden. Sehr leicht und schnell lässt sich das Kupfer bis zu dem Äquivalenzverhältnis $1\, Cu : 2\, C_6$ mit ammoniakalischer Natronlauge entfernen. Das weitere Auswaschen des Kupfers geht nur sehr langsam und schwer vor sich. Die Ursache dafür ist noch nicht geklärt. Neben der gegenüber dem leicht verdrängbaren Kation $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ andersartigen Bindung dieses Kupfers in einem komplexen Cellulose-Kupfer-

[1]) Vgl. auch hier die näheren Ausführungen in Z. physikal. Chem. (B) 4, 329ff. 1929.

Anion können hier noch äussere Hemmungen eine Rolle spielen, die in der Faserstruktur begründet sind.

Man kann das Kupfer der Kupfer-Alkali-Fasern vollständig mit wässeriger Essigsäure (z. B. 30 bis 50%), dann aber auch mit konzentrierter Cyankalilösung unter weitgehender Erhaltung der Faserstruktur auswaschen. Cellulosefasern, die auf diese Weise regeneriert werden, zeigen im Abschnitt *AB* der Kurve I der Fig. 2 ein Mischdiagramm von natürlicher und mercerisierter Cellulose, wobei das Diagramm der mercerisierten Cellulose in Richtung *B* immer stärker hervortritt und in Punkt *B* nur noch allein vorliegt. In Abschnitt *BC* der Kurve I erhält man nach völliger Entkupferung nur Fasern mit Mercerisationsdiagramm zurück. Über weitere Entkupferungsversuche berichten wir erst später.

Über das Diagramm der Verbindung II aus mercerisierter Cellulose.

Trägt man mercerisierte Cellulosefasern[1]) in eine Kupfertetramminlösung ein, die der Zusammensetzung des Versuchs Nr. 12 der Tabelle 3 entspricht (Punkt 6 der Kurve I der Fig. 2), so erhält man ein auffallend scharfes Röntgendiagramm der Verbindung II, das in allen beobachtbaren Punkten mit dem aus natürlicher Cellulose erhaltenen Diagramm der Verbindung II übereinstimmt. Trotz dieser Übereinstimmung scheint ein noch ungeklärter Unterschied zwischen dieser Verbindung und der aus natürlicher Cellulose zu bestehen, denn beim Auswaschen mit 10 gewichtsproz. Natronlauge wird das Diagramm der Verbindung II aus mercerisierten Fasern nicht verändert, während das Diagramm der Verbindung II aus natürlichen Fasern dabei in das der Normann-Verbindung übergeht. Mit der näheren Untersuchung dieser unerwarteten Erscheinung sind wir noch beschäftigt.

Folgerungen.

Aus der analytischen Untersuchung der verkupferten Fasern geht hervor, dass eine von der Kupferkonzentration der Lösung abhängige Menge Kupfer aufgenommen worden ist, die nach unseren Versuchen praktisch gut reproduzierbar ist. Die Röntgenuntersuchung zeigt, dass dieser Aufnahme die Bildung von zwei Kupferverbindungen der Cellulose entspricht, die in einem gittermässig geordneten Zustand

[1]) Gespannte Ramiefasern 12 Stunden bei 19° in 20 gewichtsproz. Natronlauge eingelegt, gespannt mit Wasser ausgewaschen, mit Methanol entwässert und an der Luft getrocknet.

vorliegen. Im steil ansteigenden Kurvenstück (bzw. der steil ansteigenden Fläche des Röntgendiagramms) liegen neben den Kristalliten der Kupferverbindung I noch Cellulosekristallite vor, die am Knickpunkt verschwinden, bzw. röntgenographisch nicht mehr nachweisbar sind. Im flachen Stück der Kurve (bzw. der schwach geneigten oberen Fläche des Raumdiagrammes) liegen in der Faser Kristallite der Verbindung I neben solchen der Verbindung II vor, deren Mengenverhältnis ebenfalls wieder von der Kupferkonzentration der Lösung abhängt.

Es erhebt sich die Frage, wie diese Abhängigkeit der Umsetzung der Cellulosekristallite in die Kristallite der Verbindung I bzw. der von Verbindung I und II zu verstehen ist. Zweifellos haben wir es hier mit einer ähnlichen Erscheinung zu tun, wie sie von J. R. Katz[1]) bei der Umsetzung von Cellulosefasern mit Alkali zu Alkalicellulose beobachtet worden ist, wobei ebenfalls eine von der Alkalikonzentration der Lösung abhängige Menge Cellulosekristallite in Kristallite einer Alkalicellulose umgewandelt werden. Das neue System verdient für die aufgeworfene Frage deshalb ein besonderes Interesse, weil hier die Diagramme der entstandenen Verbindungen besonders gut ausgebildet sind und von dem der Cellulose so weitgehend verschieden sind, dass man wohl bei dem Umbau des Gitters eine homogene Phase als Zwischenstufe in Betracht ziehen sollte[2]). Eine nähere Vorstellung, in welcher Weise dies vor sich geht, lässt sich noch nicht entwickeln.

Wie oben ausgeführt ist, besteht für die Verbindung zwischen Cellulose und Kupfer, die das Faserdiagramm der Fig. 5 liefert, insofern noch eine Unsicherheit, als die chemische Zusammensetzung dieses Salzes noch nicht klar ist. Da aber einerseits ihre Rückverwandlung in die Normann-Verbindung, andererseits nach der völligen Entkupferung das Diagramm der mercerisierten Cellulose erhalten wird, so ist bewiesen, dass es sich in dieser Verbindung II um ein zweites charakteristisches Kupfersalz der Cellulose handelt, das in unmittelbarer Beziehung zur Normann-Verbindung und der Hydratcellulose steht. Die bei der Bildung dieser Verbindung aus Cellulose beobachtete auffallende Gitteränderung dürfte also trotz der vorläufigen Unsicherheit über ihre exakte Zusammensetzung für die Erörterung einiger Fragen, die mit dem Bau der Cellulose im Zusammenhang stehen, von Wert sein.

[1]) J. R. Katz und W. Vieweg, Z. Elektrochem. **31**, 158. 1925. [2]) Vgl. dazu Z. physikal. Chem. (B) **4**, 339. 1929.

Bekanntlich haben verschiedene Autoren[1]) aus der Tatsache, dass beim Übergang von Cellulose in einige Derivate die Faserperiode erhalten bleibt, während die Perioden quer zur Faserachse sich verschieben, gefolgert, dass die Gitterkräfte, die in Richtung der Faserachse wirken, grundsätzlich anderer Natur sind als die, die die Gitterbausteine quer zur Faserachse zusammenhalten, in dem Sinne, dass die quer zur Faserachse wirkenden Kräfte VAN DER WAALSsche Kräfte seien, in der Faserachse dagegen Hauptvalenzkräfte. Die Konstanz der Faserperiode wird belegt durch die KNECHT-Verbindung, die Acetylcellulose und die Methylcellulose. In einer vorangehenden Mitteilung[2]) ist gezeigt worden, dass die Methylcellulose nicht die Faserperiode der Cellulose (10·2 Å), sondern eine Faserperiode von 11·3 Å besitzt. Aus der Gitterbestimmung der Nitrocellulose von NÁRAY-SZABÓ und V. SUSICH[3]) geht hervor, dass die Faserperiode bei der Nitrierung der Cellulosefaser auf 26 Å steigt. In der Kupfer-Alkali-Cellulose, und zwar der Verbindung II, tritt ein weiteres Cellulosederivat hinzu, dessen Faserperiode wesentlich von der der unverkupferten Faser abweicht, 15·7 Å statt 10·2 Å. Dieses Beispiel für die Inkonstanz der Faserperiode der Cellulose bei Salzbildung ist deshalb von besonderem Interesse, weil hier einerseits durch einfache Verschiebung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer ein Salz der Cellulose (NORMANN-Verbindung) von der Faserperiode 10·5 Å in ein zweites Salz mit der Faserperiode 15·7 Å reversibel überführbar ist und weil andererseits beide Salze nach dem Entkupfern das Gitter der Hydratcellulose mit der Faserperiode 10·2 Å geben.

Uns erscheint hierdurch der Nachweis erbracht zu sein, dass durch Substitution oder Salzbildung die Gitteränderung nicht nur quer zur Faserachse, sondern auch in der Faserachse ganz erheblichen Änderungen unterworfen sein kann, so dass aus den röntgenographischen Befunden nicht mit Notwendigkeit gefolgert werden muss, dass die Kräfte, die die Gittermassen in der Faserachse zusammenhalten, grundsätzlich anderer Natur sind als die quer zur Faserachse wirkenden. Dass ein gradueller Unterschied der Kräfte in den verschiedenen Kristallrichtungen besteht, soll damit selbstverständlich nicht bestritten werden.

---

[1]) K. H. MEYER und H. MARK, Berl. Ber. **61**, 593. 1928. Z. physikal. Chem. (B) **2**, 126, 127. 1929. K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 205. 1929. [2]) C. TROGUS und K. HESS, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 321. 1929. [3]) NÁRAY-SZABÓ und V. SUSICH, Z. physikal. Chem. **134**, 264. 1928.

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, dass durch die Beobachtung der beiden Röntgendiagramme der Kupfer-Alkali-Cellulose Zweifel[1]) an der chemischen Natur der Umsetzung zwischen Cellulose, Kupfer und Alkali nicht mehr berechtigt sind.

Methodisches.

Vorbereitung der Kupferalkalifasern zur Röntgenaufnahme.

Eine ausführliche Beschreibung der chemischen Operationen wird in einer Arbeit zusammen mit Herrn K. UHL an anderem Orte mitgeteilt. Im folgenden werden daher die Angaben auf die Herstellung der Präparate, die für die röntgenographische Untersuchung benutzt wurden, beschränkt.

In Tabelle 3 sind die analytisch ermittelten Kupfergehalte der den Kurven I, II und III der Fig. 2 entsprechenden röntgenographisch untersuchten Faserproben wiedergegeben. Die Analysen wurden in bekannter Weise so ausgeführt, dass vor und nach der Einstellung des Gleichgewichts zwischen Cellulose und Kupferamminlösung ein bekanntes Lösungsvolumen auf Kupferkonzentration untersucht und aus der Differenz der Kupfergehalt des Bodenkörpers berechnet wurde.

Es wurden jeweils 10 mg Mole $C_6H_{10}O_5$ in Form von mit Chlordioxyd bis zur Konstanz gereinigten Ramiefasern in 200 cm³ Kupferamminlösung der angegebenen Konzentrationen in Gegenwart von 60 mg Mole $NaOH/100$ cm³ eingetragen. Die Fasern waren auf Glasrähmchen gespannt, damit während der Umsetzung die Parallelität der Kristallite möglichst erhalten bleibt[2]). Nach Einstellung des Gleichgewichts wurden die Fasern wie unten angegeben, röntgenographiert[3]). Zur Entfernung des kationen Kupfers wurden die Fasern im gespannten Zustand mit 10%iger Natronlauge solange ausgewaschen, bis kein Kupfer mehr an die Lösung abgegeben wurde. Zur voll-

[1]) Man vgl. hierzu E. BERL und A. G. INNES, Z. angew. Chem. **23**, 987. 1910. E. BAUR, Kolloid-Ztschr. **36**, 257. 1925; Z. Elektrochem. **35**, 256. 1929. H. ZEISE, Kolloid-Ztschr. **47**, 248. 1929. [2]) Übrigens bleibt bei diesem Umsatz auch ohne Spannung die Parallelität der Kristallite weitgehend erhalten. [3]) Zur Röntgenaufnahme wurde ein technisches Strahlenschutzrohr mit Kupferantikathode und LINDEMANN-Fenstern verwendet. Die Cu-K_β-Linie wurde durch eine 15 μ starke Nickelfolie praktisch entfernt. Die Absorption durch die Kupferamminlösung, die einen amorphen Eisenring (d = 3·0 bis 3·5 Å) liefert, ist bei dieser Arbeitsweise naturgemäss stark.

ständigen Entkupferung wurden diese Fasern mit 15%iger Schwefelsäure behandelt und so das gegen Natriumhydroxyd resistente Kupfer bestimmt (Kurve III in Fig. 2).

Tabelle 3. Zusammensetzung von Kupfer-Alkali-Cellulose bei Anwesenheit von 60 mg Mole $NaOH$/100 cm³ Kupferlösung (18° bis 20°).

Versuch	Milligramm Mol. Cu/100 cm³ Ausgangslösung	Milligramm Mol. Cu/100 cm³ Gleichgewichtslösung	Aufgenommen Milligramm Mol. Cu/5 mg Mol. $C_6H_{10}O_5$	Zurückgehalten Milligramm Mol. Cu/5 mg Mol. $C_6H_{10}O_5$ nach Auswaschen mit 10% $NaOH$
1	1·20	0·21	0·99	0·915
2	2·39	0·53	1·86	1·82
3	2·97	0·73	2·24	2·13
4	3·58	1·02	2·56	2·215
5	4·18	1·52	2·66	2·14
6	4·78	2·09	2·69	2·22
7	5·38	2·61	2·77	2·30
8	5·97	3·11	2·86	2·27
9	8·36	5·35	3·01	2·27
10	11·95	8·84	3·11	2·18
11	19·11	15·76	3·35	2·28
12	23·89	20·45	3·44	2·27

Tabelle 4. Röntgenergebnisse der Faserproben der Tabelle 3.

Versuch	Röntgendiagramm	
	Kupferhaltige Faser im Gleichgewicht mit Kupferlösung	Nach dem Auswaschen mit 10% $NaOH$
1—3	Mischdiagramm natürlicher Cellulose und NORMANN-Verbindung	NORMANN-Verbindung
4—6	NORMANN-Verbindung	"
7—10	Mischdiagramm von NORMANN-Verbindung und Verbindung II	"
11—12	Verbindung II	"

Zur Röntgenaufnahme wurden von den Faserproben kleine Faserbündel abgeschnitten, in ein KEESOM-Röhrchen eingeschoben, darin mit der Gleichgewichtslösung bedeckt und schliesslich mit Picein sorgfältig verschlossen. Da bei dieser Arbeitsweise die Parallelität der Kristallite nicht immer gut erhalten blieb, sondern namentlich bei der

Verbindung II Verschmierung der Interferenzen zu DEBYE-SCHERRER-Kreisen auftrat[1]), wurden die Ramiefasern vor der Verkupferung durch ein 1 mm weites, beiderseits offenes KEESOM-Röhrchen geschoben, und das Faserbündel, an dem einen Ende mit einem Bleigewicht beschwert, in die entsprechende Lösung eingehängt. Nach 12 bis 24 Stunden war das Gleichgewicht eingestellt, wie an besonderen Versuchen festgestellt wurde. Nach der Reaktion wurde die Faser knapp am unteren Ende des KEESOM-Röhrchens abgeschnitten, in das Röhrchen hereingezogen und dieses Ende des Röhrchens abgeschmolzen. Am offenen Ende wurde die Faser abgeschnitten und mit Hilfe einer Glaskapillare wieder in das Rohr zurückgeschoben. Nach dem Abschliessen mit Picein wurden die Röhrchen vor der Blendenöffnung befestigt und durchstrahlt.

Alle den Versuchen Nr. 1 bis 12 der Tabelle 3 entsprechenden Faserproben sind röntgenographisch untersucht worden. In Tabelle 4 ist das Ergebnis dieser Untersuchung zusammengestellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für Mittel, die auch diese Untersuchung ermöglicht haben, unseren ergebensten Dank aus.

---

[1]) Diese Kreise waren übrigens in allen Fällen auffallend scharf und schmal.

Die Kristallstruktur von Kaliumperrhenat.

Von

Einar Broch.

(Eingegangen am 30. 8. 29.)

An einem $KReO_4$-Präparat, das von Herrn W. Noddack und Frau J. Noddack dargestellt war, ist die Kristallstruktur bestimmt worden. Das Gitter ist tetragonal innenzentriert positiv und gehört der Raumgruppe C_{4h}^6 an. Die Basis enthält 4 Moleküle $KReO_4$, da eine Isomorphie mit den tetragonalen Kristallen der Scheelitgruppe nachgewiesen wurde.

Nach einem Vorschlage von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt habe ich eine Strukturanalyse von $KReO_4$ ausgeführt. Das Präparat wurde vor kurzem Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt von Herrn Reg.-Rat Dr. W. Noddack und Frau Dr. J. Noddack übergeben mit dem Ersuchen, den Kristallbau dieser Verbindung zu bestimmen. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchung wiedergegeben, indem ich, auch im Namen von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, unseren besten Dank an Herrn Reg.-Rat Dr. W. Noddack und Frau Dr. J. Noddack für die Überlassung der so wertvollen und interessanten Verbindung ausspreche.

Das mir überlassene Präparat zeigte unter dem Mikroskop deutlich einzelne Kristalle, wie Prof. Dr. V. M. Goldschmidt mitteilte, optisch positive, spitze tetragonale Bipyramiden.

Die Kristallstruktur wurde nach dem Debye-Scherrer-Verfahren bestimmt. Das Pulver wurde in ein Röhrchen aus Gelatine mit innerem Durchmesser von 0·7 mm eingefüllt und mit einer modifizierten Hadding-Siegbahn-Röhre bei 10 Milliamp. Stromstärke und 30 Kilovolt Spannung 3 Stunden bestrahlt.

Wie die Tabelle 1 zeigt, liessen sich alle Linien restlos tetragonal indizieren, und da die Indicessumme $h+k+l$ immer den Wert einer geraden Zahl annimmt, ist das vorliegende Gitter ein körperzentriertes, und zwar weil $c > a$, innenzentriert positiv.

Tabelle 1. Kaliumperrhenat. Pulveraufnahme.

$CuK\alpha = 1{\cdot}539$ Å. $CuK\beta = 1{\cdot}389$ Å. Cameradurchmesser 57·40 mm.

$2d-s$	θ'	θ	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ ber.	$h\,k\,l$
15·8	15·8	15·4	0·0180	0·0184	β 1 0 1
17·6	17·6	17·2	0·0224	0·0226	1 0 1
24·3	24·3	23·9	0·0429	0·0431	β 1 0 3
27·0	27·0	26·6	0·0529	0·0529	1 0 3
28·8	28·7	28·3	0·0598	0·0606	0 0 4
32·3	32·2	31·8	0·0751	0·0751	2 0 0
37·0	36·9	36·5	0·0981	0·0977 0·0982	2 1 1 1 1 4
39·5	39·4	39·0	0·1114	0·1105	β 2 0 4
42·5	42·4	42·0	0·1284	0·1280	2 1 3
43·7	43·6	43·2	0·1355	0·1357	2 0 4
44·6	44·5	44·1	0·1409	0·1418	β 1 1 6
46·1	46·0	45·6	0·1502	0·1502	2 2 0
48·5	48·4	48·0	0·1654	0·1655 0·1664 0·1660	β 3 1 2 β 3 0 3 β 1 0 7
49·7	49·6	49·3	0·1740	0·1740	1 1 6
52·0	51·9	51·5	0·1887	0·1887	2 1 5
54·1	54·0	53·6	0·2033	0·2040 0·2031 0·2045	3 1 2 3 0 3 1 0 7
55·2	55·1	54·7	0·2111	0·2108	2 2 4
59·5	59·4	59·0	0·2425	0·2426	0 0 8
60·5	60·4	60·0	0·2500	0·2479	3 2 1
62·4	62·3	61·9	0·2645	0·2638 0·2642 0·2651	3 0 5 β 3 1 6 β 1 0 9
64·2	64·1	63·7	0·2785	0·2783 0·2796	3 2 3 2 1 7
67·1	67·0	66·6	0·3014	0·3005	4 0 0
69·0	68·9	68·5	0·3167	0·3177	2 0 8
70·0	69·9	69·5	0·3249	0·3242 0·3257	3 1 6 1 0 9
71·7	71·6	71·2	0·3389	0·3389	3 2 5
73·5	73·4	73·0	0·3538	0·3532 0·3533 0·3547	3 3 2 4 1 3 3 0 7
74·4	74·3	73·9	0·3613	0·3611	4 0 4
76·1	76·0	75·6	0·3757	0·3756	4 2 0
78·0	77·9	77·5	0·3918	0·3928	2 2 8
79·0	78·7	78·5	0·4003	0·4009	2 1 9

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$2d-s$	θ'	θ	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ ber.	$h\,k\,l$
80·6	80·5	80·1	0·4140	{0·4140 0·4165	4 1 5 1, 1, 10
83·2	83·0	82·6	0·4356	0·4362	4 2 4
87·6	87·4	87·0	0·4738	0·4744	3 3 6
91·0	90·8	90·4	0·5035	{0·5035 0·5036 0·5036	5 1 2 5 0 3 4 3 3

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01878\,(h^2+k^2) + 0{\cdot}00379\,l^2$$

$$a = \mathbf{5{\cdot}615}\ \text{Å}.\quad c = \mathbf{12{\cdot}50}\ \text{Å}.\quad \frac{c}{a} = \mathbf{2{\cdot}226}.$$

Dichte berechnet[1]) **4·887.**

Nun ist aber das Gitter der wohlbekannten tetragonalen Kristalle vom Typus Scheelit[2]) ($CaWO_4$) auch durch dieselbe Gitterart charakterisiert (innenzentriert positiv), und es lag daher nahe, die Intensitäten der einzelnen Reflexe von $KReO_4$ mit den entsprechenden Linien von $CaWO_4$ zu vergleichen. Wenn dieselbe Struktur tatsächlich vorliegt, sollte man dann im grossen ganzen Übereinstimmung erhalten, da ja im periodischen System *Re* (75) nach *W* (74), und *Ca* (20) nach *K* (19) folgt.

In der Tabelle 2 sind nun die beobachteten Intensitäten der einzelnen Reflexe einer Aufnahme von $KReO_4$ mit den entsprechenden Intensitäten von $CaWO_4$ zusammengestellt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Übereinstimmung eine sehr gute und lässt keinen Zweifel übrig, dass eine Isomorphie zwischen $KReO_4$ und $CaWO_4$ besteht. $KReO_4$ besitzt also Scheelitstruktur, und kristallisiert demgemäss in der Raumgruppe C_{4h}^6. Die Anordnung ist[3]):

---

[1]) Das Atomgewicht des Rheniums ist von J. und W. Noddack zu 188·71 bestimmt worden (Z. Elektrochem. **34**, 631. 1928). Für die Loschmidtsche Zahl wurde $6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ gesetzt. [2]) R. G. Dickinson, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 85. 1920. L. Vegard, Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 11. 1925. T. Barth, Norsk Geol. Tidsskr. **9**, Nr. 1. 1926. L. M. Kirkpatrick und R. G. Dickinson, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 9. 1926. E. Hylleraas, Z. Physik **39**, 308. 1926. L. Vegard und A. Refsum, Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 2. 1927. [3]) L. M. Kirkpatrick und R. G. Dickinson, loc. cit.

4 K-Atome in

$$(0\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{8})\;(0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{7}{8})\;(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{5}{8})\;(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{8})$$

4 Re-Atome in

$$(0\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{5}{8})\;(0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{8})\;(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{8})\;(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{7}{8})$$

16 O-Atome in

$$(x, y, z)\;(\tfrac{1}{4}+y, \tfrac{1}{4}-x, \tfrac{3}{4}+z)\;(\tfrac{1}{2}-x, \bar{y}, \tfrac{1}{2}+z)\;(\tfrac{1}{4}-y, \tfrac{3}{4}+x, \tfrac{1}{4}+z)$$
$$(x, \tfrac{1}{2}+y, \bar{z})\;(\tfrac{1}{4}+y, \tfrac{3}{4}-x, \tfrac{1}{4}-z)\;(\tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z)\;(\tfrac{1}{4}-y, \tfrac{1}{4}+x, \tfrac{3}{4}-z)$$
$$(\tfrac{1}{2}+x, \tfrac{1}{2}+y, \tfrac{1}{2}+z)\;(\tfrac{3}{4}+y, \tfrac{3}{4}-x, \tfrac{1}{4}+z)\;(\bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, z)\;(\tfrac{3}{4}-y, \tfrac{1}{4}+x, \tfrac{3}{4}+z)$$
$$(\tfrac{1}{2}+x, y, \tfrac{1}{2}-z)\;(\tfrac{3}{4}+y, \tfrac{1}{4}-x, \tfrac{3}{4}-z)\;(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})\;(\tfrac{3}{4}-y, \tfrac{3}{4}+x, \tfrac{1}{4}-z).$$

Tabelle 2. Intensität der Reflexionslinien von $CaWO_4$ und $KReO_4$.

Intensität $CaWO_4$	Intensität $KReO_4$	Indizierung $CaWO_4$	Indizierung $KReO_4$
m.	m.	β 101	β 101
st.+	st.st.	101	101
s.+	m.	β 103	β 103
st.st.st.	st.st.st.	103	103
s.+	m.	004	004
m.	m.	200	200
m.	m.	{211	{211
		114}	114}
s.s.	s.s.	β 204	β 204
s.s.s.	—	105	105
s.s.s.	—	β 220	β 220
s.+	m.	213	213
st.st.	st.st.	204	204
—	s.s.s.	β 116	β 116
st.	st.	220	220
s.s.		{β 312	{β 312
	s.	β 303}	β 303
—		β 107	β 107}
s.s.	—	301	301
st.st.	st.st.	116	116
m.÷	st.÷	215	215
st.st.+		{312	{312
	st.st.	303}	303
st.st.÷		{107	107}
	st.+	224}	224
s.s.÷	s.s.s.	008	008

Intensität $CaWO_4$	Intensität $KReO_4$	Indizierung $CaWO_4$	Indizierung $KReO_4$
s.÷	s.s.	321	321
s.+		305	{305
—	s.+	β 316	β 316
—		β 109	β 109}
s.+	st.	323	{323
s.+		217	217}
s.s.	s.s.	400	400
st.st.st.	m.	{208	208
	st.st.	316}	{316
s.s.s.		{109	109}
	s.s.	325}	325
st.		{332	{332
	m.+	413}	413
m.÷		{307	307}
	s.	404}	404
m.	s.+	420	420
s.	s.	228	228
s.s.	s.s.s.	{219	219
	m.	415}	{415
st.		{1, 1, 10	1, 1, 10}
	m.	424}	424
m.+	m.+	336	336
s.		512	{512
m.	st.	{503	503
		433}	433}

Auf die Bestimmung der drei Parameter der Sauerstoffatome ist verzichtet worden, da eine Feststellung dieser wegen der hemiedrischen Symmetrie, zusammen mit dem kleinen Streuvermögen der O-Atome gegenüber dem der K- und Re-Atome mit den gewöhnlichen Methoden nur eine sehr unsichere werden kann.

Man kann sich den Aufbau des Gitters folgendermassen vorstellen. Die siebenfach positiv geladenen *Re*-Rümpfe ziehen je vier doppelt negativ geladene Sauerstoffatome sehr stark an und bilden dadurch die einfach negativ geladenen ReO_4-Ionen. Dies kommt im Gitter dadurch zum Ausdruck, dass jedes *Re*-Atom von vier Sauerstoffatomen in gleichem Abstand umgeben ist.

Zusammenfassung.

Nach dem Debye-Scherrer-Verfahren wurde die Kristallstruktur von $KReO_4$ ermittelt. Isomorphie mit den tetragonalen Kristallarten vom Typus Scheelit wird nachgewiesen. Die Gitterdimensionen sind:

$$a = 5{\cdot}615\ \text{Å}. \quad c = 12{\cdot}50\ \text{Å}. \quad \frac{c}{a} = 2{\cdot}226.$$

Für die Dichte des $KReO_4$ erhält man röntgenographisch $d = 4{\cdot}887$.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
August 1929.

Röntgenographische Untersuchung der Kupferamalgame.

Von

Nobuyuki Katoh.

(Eingegangen am 2. 9. 29.)

a) Die in den quecksilberreichen Amalgamen vorkommende feste Phase hat γ-Struktur und ihre Gitterkonstante beträgt $a = 9{\cdot}401 \pm 0{\cdot}005$ Å.

b) Die feste Phase, die man durch Auspressen quecksilberreicher Amalgame erhält, besitzt die genannte Struktur und Gitterkonstante.

c) Die Homogenitätsgrenze der γ-Phase nach der Kupferseite hin liegt bei 27·15 bis 29·9% *Cu*.

d) Kupferreiche Amalgame bestehen bei Zimmertemperatur aus zwei Phasen: α-Phase (Gitter des *Cu*) und γ-Phase.

A. Die feste Phase in den quecksilberreichen Amalgamen.

Auf Veranlassung von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt begann ich mit der Bearbeitung dieser Phase im vergangenen Sommer. Der erste Teil der vorliegenden Mitteilung behandelt nur die quecksilberreichen Amalgame, welche hauptsächlich zum Zweck der Untersuchung einer Verbindung *CuHg*, wie eine solche von verschiedenen Autoren angegeben wird, dargestellt wurden[1]).

1. Darstellung der Amalgame.

Die Amalgame wurden auf elektrolytischem Wege dargestellt, indem elektrolytisches Kupfer als Anode und viermal im Vakuum destilliertes Quecksilber als Kathode benutzt wurde. Als Elektrolyt wurde eine gesättigte Lösung von $CuSO_4$ (Kahlbaum) verwendet. Nach der Elektrolyse wurde das erhaltene Amalgam zuerst gut mit destilliertem Wasser, dann mit absolutem Alkohol gewaschen und hierauf getrocknet.

---

[1]) N. A. Puschin (Z. anorgan. Chem. **36**, 241. 1903) schloss, dass sich keine Verbindung bildet. G. Tammann und Th. Stassfurth, Z. anorgan. Chem. **143**, 357. 1925. G. Tammann und Q. A. Mansuri, Z. anorgan. Chem. **132**, 70. 1924. H. Terry und C. M. Wright (Philos. Mag. (7) **6**, 1069. 1928), nehmen eine Verbindung von der Zusammensetzung Cu_3Hg_4 an. W. Guertler, Metallographie. Berlin.

2. Zusammensetzung des Amalgams.

Die Gewichtszunahme der Quecksilberkathode nach der Elektrolyse zeigte, dass das erhaltene Amalgam 10·0% *Cu* enthält. Dieses Amalgam besteht aus einem festen und einem flüssigen Anteil und ist plastisch. Das Amalgam wurde in Rehleder gehüllt und in einem Stahlzylinder mit perforiertem Boden untergebracht. Über dem perforierten Boden wurden vorher eine Anzahl von Lederscheiben eingepasst. Mit Hilfe eines Stahlpistills wurde das Amalgam zuerst niedrigem Druck, der dann schliesslich bis auf 10000 kg/cm² gesteigert wurde, ausgesetzt. Zuerst wurden beträchtliche Mengen der flüssigen Phase ausgepresst, die abgegebene Menge an dieser nahm aber bei höherem Druck ab, aber eine geringe Quantität der Flüssigkeit konnte auch noch bei den höchsten Drucken ausgepresst werden.

Unter der Annahme, dass alles Kupfer in der festen Phase verblieb[1]), kann der Gehalt an Kupfer in dieser auf ungefähr 25% geschätzt werden. Der Bruch des so erhaltenen, ziemlich harten Materials erinnert an den gegossenen Zinks.

Chemische Analyse.

Abgewogenes pulverisiertes Material wurde in einem Porzellantiegel vorsichtig zunächst bei niedriger Temperatur erhitzt, um die Gefahr eines Substanzverlustes durch Verpuffen des Quecksilbers[2]) zu vermeiden. Später wurde das Tempern nach und nach bis zur Rotglut gesteigert, wobei der Deckel des Tiegels entfernt wurde. Nachdem Gewichtskonstanz erzielt war, wurde der Rückstand als *CuO* gewogen. Es wurden 25·48 bis 25·56% *Cu* gefunden. Diese analytische Methode wurde durch Elektroanalyse geprüft, wobei dasselbe Ergebnis (25·50 bis 25·59%) gefunden wurde.

3. Die Kristallstruktur

wurde mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen studiert. Das gepulverte Material wurde zu diesem Zwecke in eine dünne Gelatineröhre mit einem Durchmesser von 1·1 mm gefüllt, in einer Camera montiert und durch 4 Stunden mit der von einer modifizierten Hadding-Siegbahn-Röhre gelieferten *Fe*-Strahlung bestrahlt. Angewendet wurden 10 Milliamp. und 30 Kilovolt.

---

[1]) Th. W. Richards und R. N. Garrod-Thomas, Z. physikal. Chem. **72**, 179. 1910. [2]) J. Schumann, Wied. Ann. Phys. **43**, 108. 1891.

Das erhaltene Diagramm war sehr ähnlich dem der γ-Phase des Messings[1]), sowohl hinsichtlich der Lage als auch der Intensität der Linien. Alle beobachteten Linien entsprechen, wie in Tabelle 1 gezeigt ist, einer quadratischen Form: $\sin^2 \vartheta = \chi \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$.

Tabelle 1. Kupferamalgam (25·5% *Cu*).
Cameradurchmesser: 57·40 mm. Eisenstrahlung: $FeK = 1{\cdot}934$ Å.

Intensität	$2d - s$ in mm	φ in Graden	$\sin^2 \varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\,\chi \cdot 10^5$	$h\,k\,l$
s.	39·4	19·67	0·11325	10. 113	3 1 0
ss.	42·4	21·16	0·13030	14. 930	β 3 2 1
ss.	43·4	21·66	0·13623	12. 114	2 2 2
m.	46·8	23·36	0·15722	14. 112	3 2 1
m.	48·4	24·16	0·16745	18. 929	β 3 3 0, 4 1 1
s. — st.	53·8	26·85	0·20399	18. 113	3 3 0, 4 1 1
m.	59·7	29·80	0·24691	22. 112	3 3 2
sss.	62·4	31·15	0·26750	24· 112	4 2 2
sss.	65·5	32·69	0·29170	26. 112	4 3 1, 5 1 1
sss.	70·9	35·39	0·33531	30. 112	5 2 1
sss.	72·9	36·39	0·35181	38. 925	β 5 3 2, 6 1 1
sss.	76·9	38·38	0·38549	42. 918	β 5 4 1
m.	79·1	39·48	0·40426	36. 112·2	4 4 2, 6 0 0
st.	81·4	40·63	0·42378	38. 111·5	5 3 2, 6 1 1
ss.	86·4	43·12	0·46721	42. 110·1	5 4 1
s.	88·8	44·32	0·48813	44. 110·8	6 2 2, β 6 3 3
m.	91·1	45·47	0·50811	46. 110·4	6 3 1
m.	93·7	46·77	0·53078	48. 110·6	4 4 4
m.	95·9	47·87	0·54992	50. 110·0	5 4 3, 5 5 0, 7 1 0
ss.	99·2	49·51	0·57839	52. 111·2	6 4 0, β 8 0 0
s. — st.	101·6	50·71	0·59900	54. 110·9	{ β 5 5 4 { 5 5 2, 6 3 3, 7 2 1
s.	103·4	51·61	0·61427	56. 109·8	6 4 2
m.	111·3	55·55	0·68000	62. 109·8	6 5 1, 7 3 2
ss.	114·4	57·10	0·70489	64. 110·1	8 0 0
st.	116·8	58·30	0·72380	66. 109·7	5 5 4, 7 4 1, 8 1 1
s.	118·7	59·25	0·73850	68. 110·1	6 4 4, 8 2 0

Um genauere Messresultate zu erhalten, wurde ein neues Diagramm mit Steinsalz als Bezugssubstanz[2]) aufgenommen, und zwar diesmal unter Benutzung von *Cu*-Strahlung. Das so erhaltene Diagramm war besser als das erste, und es konnten auch einige Linien, die auf dem ersten Diagramm nicht beobachtet worden waren, gemessen und berechnet werden (siehe Tabelle 2).

Die mit * bezeichneten Linien waren für genaue Messungen ungeeignet. Drei Linien, in der Tabelle mit ** bezeichnet, sind fremde,

---

[1]) Westgren und Phragmén, Philos. Mag. **50**, 6. 1925. [2]) R. W. G. Wyckoff, Z. Kristallogr. **59**, 55. 1923.

Tabelle 2a. Amalgam (25·5% Cu) + Steinsalz.

Cameradurchmesser: 57·40 mm.

Kupferstrahlung: $CuK_{\alpha} = 1{\cdot}539$ Å, $CuK_{\beta} = 1{\cdot}389$ Å.

Intensität	$2d - s$ in mm	Steinsalz		Amalgam					
		φ gef.	φ theor.	φ gef.	φ korr.	$\sin^2 \varphi$	$(h^2+k^2+l^2)$	$\chi \cdot 10^5$	$h k l$
ss.	27·8			13·88	13·55	0·05489	10.	548·9	β310
	29·3	14·63	14·29						
m.	*30·8			15·37	15·03	0·06725	10·	672·5	310
	32·5	16·22	15·87	Koinz			14·		321
ss.	33·7			16·82	16·46	0·08024	12·	668·6	222
m.	36·5			18·22	17·82	0·09365	14.	668·9	321
m.	37·5			18·72	18·31	0·09869	18.	548	β330, 411
ss.	*39·1			19·52	19·08	0·10680	16.	668	400
s.—st.	41·8	Koinz.		20·87	20·41	0·12161	18.		330, 411
	46·6	23·26	22·75	Koinz.			22.		332
ss.	48·4			24·16	23·64	0·16079	24·	670·0	422
s.	**50·6			25·26	24·74	0·17514	26·		431, 510, β44
s.	*54·5			27·20	26·68	0·20154	30.	671·8	521
ss.	55·5			27·70	27·18	0·20859	38.	548	β532, 611
sss.	*56·5			28·20	27·68	0·21572	32.	undeutlich	440
	57·7	28·80	28·27						
s.	58·4			29·15	28·61	0·22921	42.	545·7	β541
	**60·4	Koinz.		30·14	29·60	0·24391	36.		442, 600
m.	**62·0			30·95	30·39	0·25592	38.	673·4	532, 611
ss.	64·1			31·99	31·43	0·27184	50.	544	β543, 550, 71
ss.	65·4			32·64	32·07	0·28192	42.	671·2	541
s.	67·1			33·49	32·92	0·29528	54.	547	β552, 633, 7
	67·6	33·74	33·16						
m.	68·8			34·34	33·75	0·30866	46·	671·0	631
s.	70·5			35·19	34·58	0·32204	48.	670·9	444
s.	72·1			35·99	35·36	0·33482	50.	669·6	543, 550, 71
ss.	74·1			36·99	36·34	0·35106	52.		640, β800
st.	75·8	Koinz.		37·83	37·16	0·36487	54.		β554 552, 633, 72
	76·9	38·38	37·70	Koinz.			56.		642
ss.	*79·0			39·43	38·74	0·39161	72·	544	β660, 822
m.	81·9			40·88	40·17	0·41602	62.	671·0	651, 732
sss.	*83·6			41·73	41·01	0·43050	64.	672·7	800
	85·5	42·67	42·06	Koinz			66.		811, 741, 55
ss.	86·5			43·17	42·44	0·45529	68.	669·5	644, 820
s.	88·1			43·97	43·23	0·46912	70.	670·2	653
ss.	89·6			44·72	43·97	0·48203	72,	669·5	660, 822
ss.	91·2			45·52	44·76	0·49573	74.	669·9	750, 831
ss.	95·7			47·77	46·98	0·53453	98.	545	β853, 941
	97·6	Koinz.		48·71	47·92	0·55079	82.	671·7	910
s.	100·6			50·21	49·40	0·57640	86.	670·2	761, 921
	103·8	Koinz	50·67	51·81	50·98	0·60353	90.	670·6	851, 930
s.	106·9			53·36	52·51	0·62949	94.	669·7	932
st.	109·9			54·95	54·09	0·65592	98.	669·3	853, 941
	112·2	56·80	55·12						

Für CuK: $\sin^2 \varphi = 0{\cdot}006700\,(h^2 + k^2 + l^2)$

$a = 9{\cdot}401$ Å $\pm\, 0{\cdot}005$.

nicht verwertbare Linien, da sie Koinzidenzen von Linien des γ-Gitters mit Linien des Gitters von CuO[1]) darstellen. Das CuO ist durch Oxydation des Amalgams entstanden.

Ein Blick auf die Tabelle 2a zeigt, dass hier viele Koinzidenzen zwischen Steinsalz- und Amalgamlinien auftreten. Deshalb wurde ein anderes Diagramm mit MgO[2]) als Bezugssubstanz aufgenommen. Dieser Film war leider nicht so gut wie jener mit Steinsalz, aber Ausmessung und Berechnung ergaben doch volle Sicherheit, dass auch jene Linien, die im zweiten Diagramm mit Linien des Steinsalzes zusammenfielen, derselben quadratischen Form entsprechen. Ausgenommen ist die mit ** gekennzeichnete Linie.

4. Die Wirkung des Druckes.

Es erhob sich nun die Frage, ob die Zusammensetzung der festen Phase durch Pressung geändert werden kann oder nicht[3]). In der Absicht, diese Frage zu entscheiden, wurde ein Amalgam auf demselben Wege wie früher beschrieben, hergestellt, aber nicht ausgepresst. Dieses Amalgam enthält 14·1% Kupfer und ein Anschliff zeigte unter dem Mikroskop deutlich zwei Phasen, eine feste und eine flüssige, wie es von TAMMANN beschrieben wurde[4]).

Wiederum wurde ein Pulverdiagramm hergestellt, das mit folgendem Ergebnis ausgemessen und berechnet wurde.

$$\text{Kupferstrahlung: } \sin^2 \vartheta = 0{\cdot}006699\,(h^2 + k^2 + l^2)$$
$$a = 9{\cdot}402 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å}.$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem des ausgepressten Amalgams überein. Die Wirkung des Druckes besteht also nur darin, dass die Flüssigkeit, welche von der festen Phase mechanisch festgehalten wird, ausgepresst wird[5]).

5. Die synthetische Darstellung des Amalgams von der Zusammensetzung *CuHg*.

Dieses Amalgam wurde nach einer von TAMMANN[6]) angegebenen Methode dargestellt und bei 100° C durch 48 Stunden getempert.

---

[1]) P. NIGGLI, Z. Kristallogr. **6**, 7. 1922. [2]) Ein von Dr. L. THOMASSEN hergestelltes, geeignetes, kristallines Präparat. [3]) A. GUNTZ und FÉRÉE, C. r. 131, 182. 1900. [4]) G. TAMMANN und TH. STASSFURTH, loc. cit. [5]) G. H. DESCH (Intermetallic Compound, S. 28, London 1914) vermutete dasselbe. [6]) TAMMANN und STASSFURTH, loc. cit. GMELIN, Handb. d. anorgan. Chem. [V], **2**, 1250. 1914, wo viele Methoden für die Darstellung von Amalgamen beschrieben sind.

Pulveraufnahmen mit Steinsalz ergaben folgendes Resultat (siehe Tabelle 2b).

$$\text{Kupfer } K_a: \sin^2 \vartheta = 0{\cdot}006698\,(h^2+k^2+l^2)$$
$$a = 9{\cdot}400 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å}.$$

Tabelle 2b. Kupferamalgam (24·1% Cu) + Steinsalz.
Cameradurchmesser: 57·40 mm.
Kupferstrahlung: $CuK_a = 1{\cdot}539$ Å, $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å.

Intensität	2 $d-s$ in mm	Steinsalz		Amalgam				
		φ gef.	φ theor.	φ gef.	φ korr.	$\sin^2 \varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\,\chi \cdot 10^6$	$h\,k\,l$
sss.	27·7			13·83	13·50	0·05450	10. 5450	β310
	29·3	14·63	14·29					
s.	30·8			15·37	15·02	0·06712	10. 6712	310
	32·5	16·22	15·87					
ss.	33·7			16·82	16·46	0·08027	12. 6690	222
m.	36·5			18·24	17·86	0·09406	14. 6719	321
m.	37·5			18·72	18·33	0·09890	18. 5494	β330, 411
s.—st.	41·7	Koinz.		20·82	20·40	0·12150	18.	330, 411
	46·5	23·21	22·75					
sss.	**50·6			25·26	24·77	0·17554	26.	431, 510, 344
s.	55·4			27·65	27·13	0·20796	38. 5473	β532, 611
	57·7	28·80	28·27					
s.	58·3			29·10	28·57	0·22871	42. 5448	β541
s.	60·3	Koinz.		30·10	29·57	0·24353	36.	442, 600
m.	**61·9			30·90	30·37	0·25561	38. 6727	532, 611
sss.	64·0			31·94	31·41	0·27160	50. 5432	β543, 550, 71
sss.	65·3			32·59	32·06	0·28176	42. 6708	441
	67·5	33·69	33·16					
m.	68·7			34·29	33·74	0·30850	46. 6707	631
m	70·5			35·19	34·61	0·32261	48. 6721	744
m.	72·0			35·94	35·34	0·33458	50. 6692	543, 550, 71
sss.	74·1			36·99	36·36	0·35164	52.	640, β800
st.	75·6	Koinz.		37·73	37·07	0·36336	54. 6729	{β811 / 552, 633, 72
	76·9	38·38	37·70					
s.	81·7			40·78	40·12	0·41524	62. 6697	651, 732
	85·5	42·68	42·06					
s.	*100·5			50·16	49·50	0·57822	86. 6723	761, 921
m.	103·5	Koinz.		51·66	50·99	0·60379	90. 6709	851, 930
ss.	106·5			53·16	52·49	0·62925	94. 6694	932
st.	109·7			54·75	54·08	0·65584	98. 6692	853, 941
	111·8	55·80	55·12					

Für CuK_a, $\sin^2 \varphi = 0{\cdot}006698\,(h^2+k^2+l^2)$
$a = 9{\cdot}4000$ Å $\pm$ 0·005.

6. Die Dichte der γ-Phase (24·1% Cu).

Unter der Annahme, dass die Elementarzelle der γ-Phase 52 Atome enthält[1]), berechnet sich die Dichte der γ-Phase mit 13·63. Dieser

[1]) Westgren und Phragmén, loc. cit.

Wert ist etwas höher als der von JOULE[1]) beobachtete. Die folgenden Zahlen, aus JOULEs Angaben berechnet, werden hier zum Vergleich angeführt:

Proz. *Cu*	Dichte
22·48	13·76
25·48	13·01

Tabelle 3. *Cu-Hg* (25·5% *Cu*) + *MgO*. Cameradurchmesser: 58·15 mm. Kupferstrahlung: $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å, $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å.

Intensität	$2d - s$ in mm	Magnesiumoxyd		Amalgam				
		φ gef.	φ theor.	φ gef.	φ korr.	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\,\chi\cdot 10^6$	$h\,k\,l$
m.	36·5			17·99	17·83	0·09376	14. 6697	3 2 1
	39·3	19·37	19·27					
s.–st.	41·5			20·45	20·35	0·12087	18. 6715	3 3 0, 4 1 1, β 3 3 2
	43·8	21·58	21·46					
m.	46·1			22·72	22·60	0·14768	22. 6712	3 3 2
s. ss.	48·2			23·75	23·64	0·16073	24. 6697	4 2 2
s.	50·3			24·78	24·68	0·17428	26. 6703	4 3 1, 5 1 0
	56·8	27·99	27·89					
s.	58·3			28·73	28·63	0·22958	42. 5456	β 5 4 1
s.	**60·0			29·57	29·47	0·24203	36. 6723	4 4 2, 6 0 0
m.	61·7			30·41	30·32	0·25478	38. 6705	5 3 2, 6 1 1
	63·4	31·24	31·15					
ss.	65·2			32·13	32·04	0·28136	42. 6699	5 4 1
s.	66·9			32·97	32·88	0·29464	44. 6696	6 2 2
s.	68·6			33·81	33·71	0·30801	46. 6696	6 3 1
s.	70·3			34·64	34·54	0·32148	48. 6698	4 4 4
s.	*72·1			35·53	35·43	0·33606	50. 6721	5 4 3, 5 5 0, 7 1 0
ss.	73·7			36·32	36·22	0·34907	52. 6713	6 4 0
s.–st.	74·4			37·16	37·05	0·36302	54. 6723	β 5 5 4; 5 5 2, 6 3 3, 7 2 1
	80·0	39·42	39·31					

Für CuK_α: $\sin^2\varphi = 0{\cdot}006708\,(h^2+k^2+l^2)$ $a = 9{\cdot}395$ Å $\pm\, 0{\cdot}005$.

B. Der Homogenitätsbereich der γ-Phase und das Studium der kupferreichen Amalgame.

Bei diesen Untersuchungen wurde eine andere Methode, die von Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT angeregt wurde, für die Darstellung der Präparate benutzt. Ausgangsmaterial war Kupferpulver, das durch Reduktion von Kupferoxyd (Kahlbaum) bei möglichst niedriger Temperatur durch gereinigten Wasserstoff erhalten wurde, und wie bei den früheren Synthesen gereinigtes Quecksilber. Abgewogene Mengen des Kupfers und Quecksilbers wurden in Röhren von schwer schmelz-

[1]) JOULE, J. B. 281. 1863.

barem Glas gebracht und diese dann evakuiert. Im Zuge der Evakuierung wurden die Röhren abgeschmolzen. Zur Evakuierung diente eine Vorrichtung, die von Dr. L. Thomassen für seine Arbeiten benutzt[1]) wurde, und die aus einem Pumpensystem von Hanff & Buest bestand, wobei eine Wasserstrahlpumpe als Vorpumpe benutzt wurde. Die zugeschmolzenen Röhren wurden dann in einem Nickel-Chromofen auf 300° C erhitzt und währenddem von Zeit zu Zeit stark durchgeschüttelt, bis die Substanz bei schwacher Vergrösserung homogen erschien. Nach dieser Behandlung wurden alle Proben 48 Stunden hindurch bei 100° C getempert.

1. Der Homogenitätsbereich der γ-Phase.

Die Prüfung der Pulveraufnahmen zeigte, dass die Grenze[2]) der γ-Phase nach der Kupferseite hin zwischen 29·9 und 27·15% *Cu* liegt. Bei 29·9% Kupfergehalt erschienen die ersten schwachen Kupferlinien, während bei 27·15% *Cu* an den Filmen keine solchen Linien mehr sichtbar waren. Auf die Anführung der Tabellen für diese Beobachtungen kann verzichtet werden, da sie mit den früheren Tabellen, abgesehen von dem allfälligen Auftreten der Kupferlinien, übereinstimmten.

Die Tatsache, dass Amalgame mit 24·1% *Cu*, verglichen mit dem ausgepressten Amalgam, Neigung zur Plastizität zeigen, scheint anzudeuten, dass das erstere etwas von der flüssigen Phase enthält. Aus den beiden Beobachtungen folgt, dass der Homogenitätsbereich der γ-Phase ein recht begrenzter ist.

2. Die Gitterkonstanten der festen α-Phase

(Gitter des Kupfers), die zusammen mit der γ-Phase in kupferreichen Amalgamen vorkommt, wurden gemessen. Es ergab sich innerhalb der Messfehlergrenzen, dass die Gitterkonstante der α-Phase nicht grösser ist als die des reinen Kupfers. Ein solches Beispiel wird in Tabelle 4 angeführt. Die zwei Linienpaare, die dort mit ** bezeichnet sind, kennzeichnen fremde Linien. Wie Tabelle 5 zeigt, verändern sich die Gitterkonstanten der α- und γ-Phase in der Reihe der *Cu—Hg*-Amalgame mit der Zusammensetzung der letzteren nicht.

Terry und Wright[3]) bearbeiteten kürzlich die Kupferamalgame

---

[1]) L. Thomassen, Z. physikal. Chem. **135**, 385. 1928. [2]) Man vgl. die abweichenden Ergebnisse von Tammann und Stassfurth, loc. cit. Hier ist das Gleichgewichtsdiagramm des behandelten Systems gegeben. [3]) H. Terry und C. M. Wright, loc. cit.

Tabelle 4. Amalgam (40·0% Cu) + Steinsalz.
Cameradurchmesser: 57·40 mm. Kupferstrahlung: $CuK_{\alpha} = 1·539$ Å, $CuK_{\beta} = 1·389$ Å.

$2d - s$ in mm	Steinsalz		Amalgam						
						γ		α	
	φ gef.	φ theor.	φ gef.	φ korr.	$\sin^2 \varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\, \chi \cdot 10^5$	$h\,k\,l$	$(h^2+k^2+l^2)\, \chi \cdot 10^5$	$h\,k\,l$
***27·7			13·83	13·54	0·05482	10. 548·2	β 3 1 0		
29·3	14·63	14·29							
30·9			15·42	15·02	0·06716	10. 671·6	3 1 0		
32·7	16·32	15·87							
33·9			16·92	16·46	0·08028	12. 669·0	2 2 2		
***36·7			18·32	17·85	0·09396	14. 671·1	3 2 1		
37·6			18·77	18·30	0·09859	18. 547·7	β 3 3 0, 4 1 1		
39·3			19·62	19·14	0·10750	16. 671·9	4 0 0		
40·0			19·97	19·49	0·11131			3. 3710	β 1 1 1
***41·8	Koinz.	Koinz.	20·87	20·38	0·12127	18.	3 3 0, 4 1 1		
***44·5			22·21	21·71	0·13683			3. 4561	1 1 1
46·6	23·26	22·75							
48·5			24·21	23·68	0·16109	24. 671·2	4 2 2		
**50·8			25·25	24·72	0·17487	26. 672·6	4 3 1, 5 1 0		
51·7	Koinz.	Koinz.	25·81	25·27	0·18223			4. 4556	2 0 0
55·5			27·70	27·14	0·20809	38. 547·6	β 5 3 2, 6 1 1		
57·8	28·85	28·27							
58·5			29·19	28·61	0·22944	42. 546·3	β 5 4 1		
***60·4	Koinz.	Koinz.	30·15		0·24353	36.	4 4 2, 6 0 0		
***62·0			30·95	30·37	0·25561	38. 672·7	5 3 2, 6 1 1		
64·1			31·99	31·41	0·27160	50. 543	β 5 4 3, 5 5 0, 7 1 0		

Tabelle 4 (Fortsetzung).

$2d-s$ in mm	Steinsalz		Amalgam						
						γ		α	
	φ gef.	φ theor.	φ gef.	φ korr.	$\sin^2\varphi$	$(h^2+k^2+l^2)\ \chi\cdot 10^5$	$h\,k\,l$	$(h^2+k^2+l^2)\ \chi\cdot 10^5$	$h\,k\,l$
65·5			32·69	32·11	0·28254	42. 672·0	5 4 1		
67·3			33·59	33·01	0·29679	54. 549·6	β 5 5 2, 6 3 3, 7 2 1	8. Koinz.	β 2 2 0
67·6	33·74	33·16							
69·0			34·30	33·69	0·30785	46. 669·2	6 3 1		
***70·6			35·24	34·60	0·32245	48. 672·0	4 4 4		
***72·3			36·09	35·41	0·33573	50. 671·5	5 4 3, 5 5 0, 7 1 0		
***75·8			37·83	37·05	0·36302	54. 672·3	{ β 5 5 4 5 5 2, 6 3 3, 7 2 1	8. 4560	2 2 0
77·1	38·48	37·70	Koinz.			56.			
***81·9			40·88	40·11	0·41507	62. 669·5	6 5 1, 7 3 2		
85·8	42·82	42·06	Koinz.			66.			
88·2			44·02	43·25	0·46948	70. 670·3	6 5 3		
89·7			44·77	44·00	0·48255	72. 670·2	6 6 0, 8 2 2		
91·7			45·77	45·00	0·50000			11. 4550	3 1 1
97·3			48·56	47·77	0·54827			12 4556	2 2 2
***100·6			50·21	49·41	0·57666	86. 670·5	7 6 1, 9 2 1		
103·6		50·67	51·71	50·90	0·60225	90. 669·2	8 5 1, 9 3 0		
106·8			53·31	52·50	0·62941	94. 669·6	9 3 2		
110·2			55·00	54·18	0·65750	98. 670·9	8 5 3, 9 4 1		
112·2	55·95	55·12							

Für γ-Phase: $\sin^2\varphi = 0{\cdot}006705\ (h^2+k^2+l^2)$ $a = 9{\cdot}398$ Å $\pm$ 0·006.
Für α-Phase: $\sin^2\varphi = 0{\cdot}04555\ (h^2+k^2+l^2)$ $a = 3{\cdot}605$ Å $\pm$ 0·003.

Tabelle 5.

Zusammenstellung der gefundenen Gitterkonstanten.

Gewichtsprozente Kupfer	α-Phase in Å[1]	γ-Phase in Å[2]
100·0	3·602	—
93·9	3·604	9·400
85·0	3·604	9·403
80·0	3·605	9·403
76·0	3·604	—
71·2	3·606	—
65·0	3·605	9·398
59·9	3·605	9·404
55·2	3·607	9·399
50·2	3·604	9·403
44·9	3·605	9·399
40·0	3·605	9·398
35·0	3·603	9·404
29·9	3·603	9·402
27·2	—	9·394
25·5	—	9·401
24·1	—	9·401
14·1	—	9·402

mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Sie stellten ihre Präparate in der Weise her, dass sie Quecksilber und Kupferpulver, welches durch ein feinmaschiges seidenes Tuch (200 M.) gesiebt war, mit einer kleinen Quantität von verdünnter Schwefelsäure verrieben. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist aber solches Kupferpulver für die Darstellung von guten Amalgampräparaten ungeeignet. Es ist notwendig, dass das Kupfer in ausserordentlich feiner Verteilung vorhanden ist, daher ist die elektrolytische Methode für die Darstellung der quecksilberreichen Amalgame die gegebene. Diese nimmt aber viel Zeit in Anspruch und ist recht mühsam, wenn man quecksilberreiche Amalgame darstellen will, die an der Luft sehr leicht oxydieren. Nachdem z. B. die Quecksilberkathode durch Aufnahme von hinreichend Kupfer ihren flüssigen Zustand verloren hat, muss das erhaltene Amalgam in gewissen Intervallen während des Fortganges der Elektrolyse auf mechanischem Wege durchgemischt werden. Wenn diese Massregel nicht eingehalten wird, bedeckt sich die der Anode zugekehrte Seite der Oberfläche der Kathode oberflächlich mit Kupfer, während der andere Teil noch flüssige Phase enthält. Dann hat das erhaltene Amalgam natürlich keine einheitliche Zusammensetzung.

[1] ± 0·003, [2] ± 0·006 — Die mathematischen Fehlergrenzen sind in jedem Falle kleiner.

Die eben genannten Autoren erhielten natürlich anfänglich keine guten Pulverdiagramme, aber schliesslich erzielten sie bessere, indem sie Amalgame benutzten, die sie dadurch erhalten hatten, dass sie ein Amalgam mit 70% *Hg* mit den Händen in einem feinmaschigen Tuch auspressten. An den Diagrammen des Amalgams mit 34% *Cu* konnten sie 15 Linienpaare ausmessen und 18 Paare an den Filmen des Amalgams mit 32% *Cu*. Auf Grund dieser ihrer Beobachtungen nahmen sie an, dass das Amalgam ein einfaches tetragonales Gitter mit einem Achsenverhältnis von 0·64 besitze.

Aber diese Amalgame enthielten wohl freies Kupfer, denn die Linie in ihren Diagrammen, die $d_{hkl} = 2{\cdot}082$ entspricht, ist offenkundig eine Kupferlinie, welche der gegenwärtige Verfasser niemals an den Diagrammen der reinen γ-Phase beobachtet hatte. Was die anderen Linien betrifft, so findet man, wenn man die vielen Koinzidenzen zwischen den Amalgam- und Steinsalz-β-Linien berücksichtigt, nach Meinung des gegenwärtigen Autors die beste Übereinstimmung, wenn man ein kubisches Gitter für die γ-Phase annimmt. Die Linien, die in der Tabelle 4 mit *** gekennzeichnet sind, stehen in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Terry und Wright. Die beiden Autoren fanden auch, dass in der ganzen Reihe der untersuchten Amalgame eine bestimmte Verbindung, welcher sie die Formel Cu_3Hg_4 (19·20% *Cu*) zuschreiben, vorkommt. Die Beobachtung, dass eine bestimmte Phase bei allen Amalgamen auftritt, wird, wie Tabelle 5 zeigt, durch die vorliegende Untersuchung bestätigt, aber unter der Voraussetzung, dass diese die γ-Phase ist, deren Zusammensetzung von der Formel Cu_3Hg_4 abweicht. In den Fällen der Amalgame mit 76 und 71·2% *Cu* werden in Tabelle 5 die Gitterkonstanten der γ-Phase nicht angegeben, weil die entsprechenden Filme für eine genaue Ausmessung der Linien der γ-Phase ungeeignet waren.

Tammann und Stassfurt[1]) machten eine eingehende Untersuchung des Systems *Cu*—*Hg*. Ihre Ergebnisse waren ein wertvoller Wegweiser für die vorliegende Untersuchung. Der von ihnen beobachtete „Haltepunkt" bei 96·2° C in der von ihnen untersuchten Reihe der Amalgame (von 6 bis 90% *Cu*), zeigte seine Maximumszeit bei dem Amalgam mit 25% *Cu*. Damit bestätigen sie die Anschauung, dass die Amalgame bei Zimmertemperatur eine gemeinsame Komponente — nämlich die γ-Phase — enthalten. Die genannten Autoren

[1]) G. Tammann und Th. Stassfurth, loc. cit.

untersuchten die Mikrostruktur und fanden, dass die kupferreichen Amalgame mit über 76% Kupfergehalt homogen waren und nannten sie α-Mischkristalle, also feste Lösungen von Quecksilber in Kupfer. Auf Grund der nun vorliegenden Untersuchung muss aber angenommen werden, dass diese kupferreichen Amalgame bei Zimmertemperatur aus zwei Phasen — der γ-Phase und der Phase des *Cu* — anstatt einer einzigen Phase bestehen.

Ich habe Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT für viele Ratschläge und wertvolle Hilfe während der Durchführung der Arbeiten sehr zu danken. Den Herren cand. E. BROCH, cand. H. HARALDSEN und Dr. L. THOMASSEN bin ich ebenfalls für ihre Hilfe sowohl bei der Herstellung der Präparate, als auch der Röntgendiagramme sehr zu Dank verpflichtet.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
27. August 1929.

Struktur der Silber—Antimon-Legierungen.

Von

M. G. Raeder.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 9. 29.)

Von anderer Seite ist neulich die Existenz bis jetzt unbekannter Strukturelemente bei dem System Silber—Antimon röntgenographisch nachgewiesen worden. Es wird daran erinnert, dass schon vor einiger Zeit Überspannungsanomalien dem Verfasser zur Annahme solcher Strukturelemente geführt haben.

Vor kurzem haben WESTGREN, HÄGG und ERIKSSON eine röntgenanalytische Untersuchung des Systems Silber—Antimon veröffentlicht[1]), worin sie den Nachweis neuer Strukturelemente bei diesem System mitteilen.

Nach PETRENKO[2]) soll sich Antimon in Silber bis zu etwa 15 Atomproz. unter Bildung homogener Mischkristalle lösen, zwischen 15 und 27 Atomproz. Antimon soll ein Zweiphasengebiet, aus gesättigten Mischkristallen und die Verbindung Ag_3Sb bestehend, liegen, während das Gebiet 27 bis 100 Atomproz. Antimon einem eutektischen System zwischen Ag_3Sb und Antimon entsprechen soll.

WESTGREN, HÄGG und ERIKSSON haben nun durch Röntgenphotogramme einerseits eine kleinere Löslichkeit des Antimons in Silber, andererseits aber auch die Existenz einer neuen intermediären Phase nachgewiesen.

Es muss mir erlaubt sein, hier daran zu erinnern, dass ich zusammen mit einem Mitarbeiter schon vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift[3]) auf die Wahrscheinlichkeit unbekannter Strukturelemente dieses Systems hingewiesen habe. Überspannungsanomalien in dem Legierungsgebiet zwischen 0 und 25 Atomproz. Antimon veranlassten uns damals zu schreiben: „Der weitere Verlauf (der Wasserstoffüber-

---

[1]) A. WESTGREN, G. HÄGG und S. ERIKSSON, Röntgenanalyse der Systeme Kupfer—Antimon und Silber—Antimon (Z. physikal. Chem. (B) **4**, 453. 1929).
[2]) G. I. PETRENKO, Z. anorgan. Chem. **50**, 139. 1906. [3]) M. G. RAEDER und J. BRUN, Z. physikal. Chem. **133**, 15. 1928.

spannung) scheint in Zusammenhang mit dem Legierungsdiagramm (Petrenkos) wenig systematisch und mag vielleicht auf Strukturelemente hindeuten, die in dem Diagramm nicht zum Vorschein kommen; es wäre insofern von Interesse zu untersuchen, ob auch elektromotorische Eigenschaften — z. B. die Einzelpotentiale der Legierungen — unbekannte Strukturelemente in diesem Gebiet (75 bis 100 Atomproz. Silber) indizieren.“ Und weiter: „. . . dass sich ein gewisser Zweifel an der Vollständigkeit des vorliegenden Legierungsdiagramms erhebt.“

Unsere Ausdrucksweise war bewusst vorsichtig; die Untersuchung bildete den ersten systematischen Versuch, die Wasserstoffüberspannung in ihrer Beziehung zu Legierungsstrukturen zu erforschen, und es wäre dreist gewesen, auf Grund der Resultate bestimmte Schlüsse auf Unrichtigkeit anerkannter Legierungsdiagramme zu ziehen.

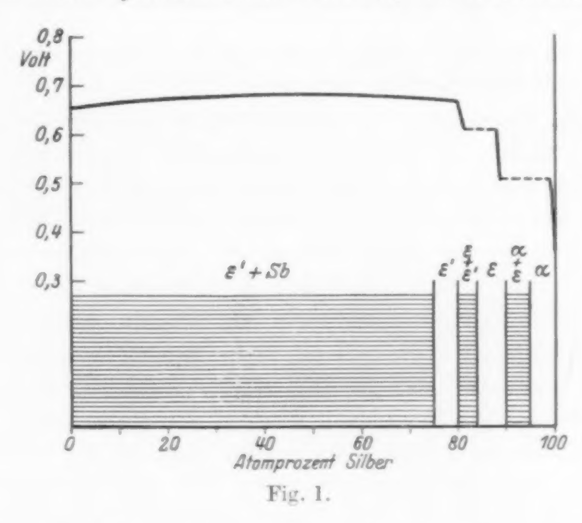


Fig. 1.

Es ist interessant, die röntgenographischen Ergebnisse mit den Resultaten der Überspannungsmessungen durch Zusammenstellen der beiden Diagramme zu vergleichen. In der Figur ist so das schematische Gleichgewichtsdiagramm des Systems nach Westgren, Hägg und Eriksson spiegelbildlich unter das Überspannungsdiagramm eingetragen. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Eutektische Zweiphasengebiete werden durchweg durch einen gleichmässigen Verlauf der Überspannungskurven charakterisiert, während homogene Mischkristallgebiete gewöhnlich ein charakteristisches, oft sehr steiles An-

steigen bzw. Herabfallen der Überspannung zeigen[1]). Das Überspannungsdiagramm markiert somit die drei Homogenitätsgebiete und die drei Zweiphasengebiete des Gleichgewichtsdiagramms vorzüglich, und zwar mit bemerkenswerter Übereinstimmung der Grenzwerte.

Die Resultate Westgrens, Häggs und Erikssons bilden somit eine äusserst willkommene Bestätigung der Schlüsse, die von uns aus den Überspannungsmessungen gezogen wurden, und berechtigen unsere Aussage, dass bei Legierungsuntersuchungen „Überspannungsmessungen unter Umständen ein empfindliches Mittel zum qualitativen Nachweis von Strukturänderungen werden können".

Trondhjem, Norges Tekniske Höiskole, Institut for Uorganisk Kemi.

[1]) M. G. Raeder und J. Brun, loc. cit. und M. G. Raeder und D. Efjestad, Z. physikal. Chem. **140**, 124. 1929.

Versuche über das Wesen der Niederschlagsbildung.

Von

John Wulff.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 9. 29.)

In der vorliegenden Arbeit wird der Zusammenhang zwischen Form und Wachstums- bzw. Niederschlagsbildungen von Jod im Vakuum untersucht. Man verwandte dieses Element, weil man zufällig beobachtet hatte, dass sich in evakuierten Rohren je nach dem Temperaturgefälle ganz verschieden aussehende Kristallformen bildeten.

I. Keimbildung und Wachstum von Jodkristallen im Vakuum.

Das Auftreten von Kristallisation mit stets bevorzugter Richtung ist schon lange in der Mineralogie bekannt. Die ersten Arbeiten von Frankenheim[1]), in denen er zeigt, dass Steinsalz sich fast immer mit einer Würfelfläche auf den Boden legt, hat Kalb[2]) mit eigenen Ergebnissen vervollständigt. Nach ihm hängt das gesetzmässige Aufwachsen der Kristalle vom Kristallhabitus ab. Mikroskopisch und röntgenographisch untersuchte Metallniederschläge zeigen auch eine bevorzugte Kristallisation. Dass die Unterlage einen Einfluss auf die Anordnung in der untersuchten Schicht hat, sehen wir an den Ergebnissen von Dembinska[3]). Auch die Debye-Aufnahmen Glockers und Kaupps[4]) von elektrolytischen Niederschlägen stellen den Einfluss des Muttermetalls fest. Wo solche niedergeschlagenen Schichten aus wenigen Gasatomen bestehen, wie in der Adsorption, finden Rupp[5]) und Germer[6]) durch Elektronenbeugung eine Orientierung ähnlich dem unterliegenden Gitter. Bei höherem Druck, d. h. grösserer Adsorption, verschwindet die Orientierung (nach Rupp). Horowitz[7]) stellt fest, dass bei Kristallschichten nur dann eine eigene Kristallorientierung stattfindet, wenn die Schichtdicke grösser als 0·16 mm ist. Ob aber die Orientierung bei dünneren Schichten von der Unterlage abhängig ist, sagt er nicht. Über den Mechanismus dieser Vorgänge

[1]) M. L. Frankenheim, Ann. Phys. u. Chem. **37**, 520. 1836. [2]) G. Kalb, Ztrblt. Mineral. **1917**, 145. [3]) S. Dembinska, Z. Physik **54**, 46. 1929. [4]) R. Glocker und H. Kaupp, Z. Physik **24**, 121. 1924. [5]) E. Rupp, Heft der Bunsen-Tagung 1929. [6]) L. H. Germer, Z. Physik **54**, 408. 1929. [7]) K. Horowitz, Physical Review **29**, 352. 1927. Science, September 1926.

besteht noch keine vollkommene Klarheit. Um Näheres darüber zu erfahren, wurden die sich aus Dampf leicht bildenden Jodkristalle untersucht, und zwar erstens im Dampfraum, zweitens im Molekülstrahl.

A. Niederschläge im Dampfraum.

a) Ganzes Gefäss auf gleicher Temperatur.

Bei einer Temperatur von 360° evakuierte man Glasgefässe von 3 cm Durchmesser. Der Druck betrug etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mm. Durch Kühlung mit flüssiger Luft wurde Jod hineindestilliert. Sodann wurden die Röhren wieder bis zu demselben Druck evakuiert und man schmolz das Gefäss von der Pumpe ab. Nach einigen Minuten in einem Temperaturbad von 60° erschienen an den Wänden des Gefässes rhombische Tafeln bis zu $^1/_2$ cm² Grösse, die teils mit der Rhombenfläche auf der Glaswand lagen, teils mit einer Kristallecke auf der Glaswand hafteten und frei in den Raum herausstanden. Nach einer plötzlichen Kühlung des ganzen Rohres auf 50° bedeckten sich die Innenwände des Rohres mit mikroskopischen Kristallen. In den meisten Fällen hafteten die Kristalle mit einer Ecke auf dem Boden des Gefässes und die lange Symmetrieachse *c* stand senkrecht zur Unterlage. Die mittels Okularmikrometer gemessene Dicke dieser Blättchen ergab 0·001 in der Längsrichtung. Es war nicht möglich, durch Änderung der Temperatur die Kristalle grösser zu züchten. Diese Kristallart hat sich mehrere Wochen bei einer Temperatur von 20° gehalten. Nach einigen Monaten, in denen sich die Temperatur nicht mehr als ± 5° geändert hatte, zerfielen die Kristalle und es bildeten sich neue rhombische Formen. Auch diese nahmen eine merklich gleiche Orientierung zur Unterlage: bei fast allen vorhandenen Kristallformen war die *c*-Achse senkrecht zur Aufsitzfläche.

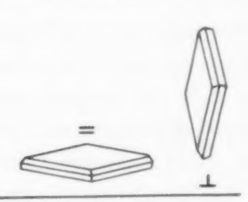


Fig. 1. Anhaften der Rhomben.

b) Niederschlag auf gekühlter Fläche bei hohem Dampfdruck.

Um das Wachstum besser beobachten zu können, wurden Gefässe in der Form wie Fig. 2 sie zeigt gebraucht. Das ganze Rohr war in Wasser von 80° gesetzt; doch blieb die Temperatur der Auffangungsfläche *K* von aussen variierbar. Für Temperaturen von *K* über 20°

verwandte man eine Heizspirale, die sich in Wasser befand; für Temperaturen unter 20° gebrauchte man Kältemischungen. Bei einer Temperatur von 80° beträgt der Dampfdruck des Jods[1]) 20 mm. Die Temperatur der Auffangsfläche wurde variiert. In jedem Falle bilden sich die Niederschlagskristalle zuerst am gekrümmten Rand der Auffangsfläche. War ihre Temperatur über 45°, so bildeten sich Rhomben, die mit der Ecke auf der Unterlage aufsassen. Bei 40° bis 45° entstanden vorzugsweise die flach aufliegenden rhombischen Tafeln. Wenn wir die Auffangsfläche von 40° bis 20° kühlten, bildeten sich andere, von GROTH[2]) beschriebene Kristalle, die ebenfalls mit der *c*-Achse senkrecht zur Unterlage orientiert waren. Alle diese Formen halten sich bei jeder Temperatur der Unterlage.

c) Niederschlag auf gekühlter Fläche bei tiefem Dampfdruck.

Hält man das ganze Rohr auf etwa 20° und die Auffangsfläche auf Temperaturen unter 20°, so dass die Niederschlagsbildung sehr langsam vor sich geht, so sind die sich bildenden Kristalle zum grösseren Teil pseudohexagonale Prismen, bei denen die Prismenachse senkrecht zur Unterlage steht; doch gab es auch solche, die mit einer Prismenfläche an der Unterlage hafteten. Erwärmte man eine Platte mit diesem pseudohexagonalen Niederschlag ein wenig, so bildeten sich diese Formen sehr rasch um in andere rhombische Kristalle. Goniometrische und mikroskopische Untersuchungen zeigten, dass die obigen pseudohexagonalen Prismen keine ausgesprochene monoklinische Symmetrie hatten[3]).

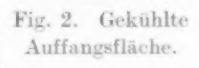


Fig. 2. Gekühlte Auffangsfläche.

---

[1]) F. HABER und F. KERSCHBAUM, Z. Elektrochem. **20**, 296. 1914.

[2]) P. GROTH, Chemische Kristallographie, S. 39. Leipzig 1906.

[3]) FEDEROW (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg **12**, 287. 1905) nennt die pseudohexagonalen Prismen monoklinisch. KURBATOW (Z. anorgan. Chem. **56**, 230. 1908) hält aus Lösungen kristallisiertes Jod für dimorph. Doch in den thermischen Messungen von WAHL (Proc. Royal Soc., London A **88**, 352. 1913) findet man hierfür keinen Anhaltspunkt. Röntgenographische Untersuchungen zeigen nur rhombische Symmetrie (G. FERRARI, Lincei Rend. (6) **5**, Nr. 28, 582. 1927 und HARRIS, MACK und BLAKE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1583. 1926). Aus dem schlechten Reflexionsvermögen der in Luft leicht verdampfenden Jodkristalle und den anderen negativen Ergebnissen kann man wohl folgern, dass, wenn eine echte monoklinische Form vorhanden ist, sie monotropisch (B. NAGUSAKO, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 142. 1928) sein muss.

d) Einfluss der Form der Niederschlagsfläche.

Die oben erwähnte primäre Kristallisation am Rande der Auffangsfläche zeigt sich noch deutlicher im folgenden.

Man brachte drei Glasgefässe mit auf 50° gehaltenen Auffangsflächen in ein Temperaturbad von 80°. Bei dem ersten dieser Gefässe wurde die Auffangsfläche vorher mit Fluorsäure geätzt, die zweite in der Form einer konvexen und die dritte in der Form einer konkaven Fläche geblasen. Zuerst und merklich früher wie bei den anderen bildeten sich an der geätzten Auffangsfläche Kriställchen, die eine unregelmässige Orientierung aufwiesen. Bei der konkaven und konvexen Auffangsfläche konstatierte man in der Mehrzahl eine zur Unterlage senkrechte Orientierung der Kristalle. Bei der geätzten Auffangsfläche konnte wahrscheinlich deshalb nicht eine senkrechte Orientierung der Kristalle festgestellt werden, weil die Form der Ätzgrübchen nicht mikroskopisch erkennbar war. Dass die Kriställchen auf der konvexen Fläche erheblich grösser waren als auf der konkaven, muss in geometrisch leicht übersehbarer Weise mit der verschieden grossen Zufuhr von Molekülen zusammenhängen. Wenn die Auffangsfläche konvex oder eben ist, hat man einen Einfallswinkel von 2π; bei einer konkaven Fläche ist der Einfallswinkel kleiner.

e) Der Akkommodationskoeffizient von festem Jod für Joddampf.

Dass die Temperatur der Niederschlagsplatte nicht nur einen Einfluss auf die Orientierung der Kristalle hat, wie oben gezeigt, sondern auch auf den primären Akt der Keimbildung und damit die Menge des Niederschlags, kann man aus den Versuchen von KNUDSEN[1]) und WOOD[2]) ersehen. Diese fanden, dass eine kritische Temperatur der Glasoberfläche existiert, unterhalb welcher alle ankommenden Moleküle haften bleiben, oberhalb welcher sie aber mehr oder weniger reflektiert werden. Diese Temperatur ist weit unter dem Kondensationsprodukt des Dampfes. Auch die Experimente von VOLMER und ESTERMANN[3]) ergeben, dass alle an einer flüssigen Quecksilberoberfläche ankommenden Moleküle unabhängig von der Temperatur haften bleiben, doch nur ein Bruchteil an einer festen Fläche. Der

[1]) M. KNUDSEN, Ann. Physik **47**, 697. 1915. **50**, 472. 1916. [2]) E. W. WOOD, Philos. Mag. (6) **32**, 365. 1916. [3]) M. VOLMER und I. ESTERMANN, Z. Physik **7**, 1. 1921.

Akkommodationsfaktor α, d. h. der kondensierende Bruchteil, hängt nicht nur von der Temperatur der Oberfläche ab, sondern auch von ihrer Beschaffenheit. Um den Akkommodationsfaktor von festem Jod bei verschiedenen Temperaturen zu erforschen, wurde die Apparatur Fig. 3 gebraucht. Man hielt das Gefäss mittels Chlorobenzol auf 130°. Wegen der dunklen Farbe des flüssigen Jods konnte man die Höhe in der graduierten Kapillare CB mittels eines Okularmikrometers ablesen. Zuerst wurde flüssige Luft als Kühlmittel gebraucht und die nach 5 Minuten verdampfte Menge des Jods in Teilstrichen abgelesen. Danach verwandte man verschiedene Kältemischungen[1], wie festes Chloroform, Methyläther usw. Nach jedem Versuch dampfte man die kondensierte Menge mittels heissem Wasser von der Kühlfläche ab. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben. Es ist hier die Akkommodation bei —180° = 1 gesetzt. Bei einer Temperatur von —130° ist schon merklich das Maximum in der Niederschlagsmenge erreicht.

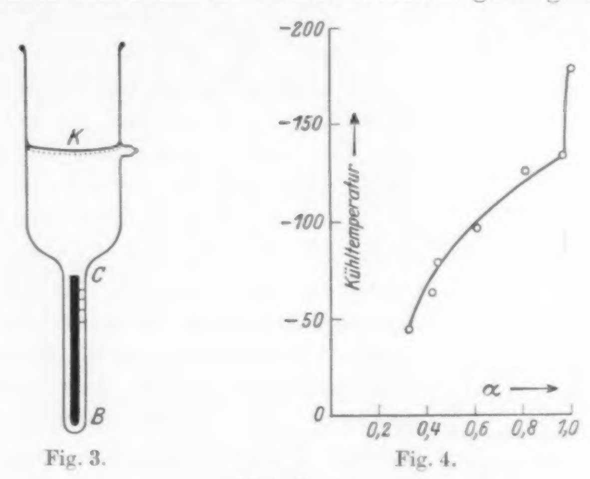


Fig. 3. Fig. 4.

Tabelle 1.

Versuch	Zeit	Kühltemperatur	Teilstriche	Rel. Wert
0	5	— 180	36	1
1	5	— 0	8	0·23
2	5	— 45	11	0·32
3	5	— 63	14	0·42
4	5	— 80	16	0·44
5	5	— 95	22	0·61
6	5	— 125	29	0·81
7	5	— 130	35	0·97
8	5	— 180	36	1

[1]) C. W. Kanolt, Int. Critical Tables, S. 61.

B. Gerichtete Dampfstrahlen.

a) Orientierung der Kristalle.

Dass die Molekülzufuhr einen Einfluss auf die Orientierung der Kristalle hat, versuchte man wie folgt zu beweisen. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 5 angegeben. Das im Schliff eingeschmolzene Kühlungsrohr K war umgeben von einem Zinkmantel, an dessen Ende man verschiedene Auffangsflächen befestigen konnte. Mittels Glasblenden A und B erzeugte man einen gerichteten Dampfstrahl. Das Jod wurde durch flüssige Luft in das Rohr J hineindestilliert und während des Evakuierens auf derselben Temperatur gehalten. Ein Vakuum von mindestens $1 \cdot 10^{-4}$ mm konnte in dieser Apparatur erzeugt werden. Die Moleküle, die nicht durch die zweite Blende gelangten, hafteten an den mit Kohlensäureschnee gekühlten Glaswänden H. Ein Steinsalzkristall, der mittels eines Mikrotoms sorgfältig gespalten worden war, wurde zuerst als Auffangsfläche benutzt, die man ebenfalls mit der vorher erwähnten Kältemischung kühlte. Man hielt das Jod auf einer Temperatur von 100°; nach wenigen Minuten sassen zuerst auf den Kanten und Rauhigkeiten der Oberfläche mikroskopische Kriställchen, bis sich nach 5 Minuten die ganze Oberfläche bedeckte. Mikroskopische und goniometrische Untersuchungen ergaben, dass die Basisfläche senkrecht zum Strahl gerichtet war, mit anderen Worten, dass hier eine bestimmte Wachstumsrichtung herrschte, die dem Strahl entgegengesetzt war. Ähnliches konstatierte man auch, wenn man Deckgläschen als Auffangsfläche benutzte. Wenn der Strahl mit streifender Incidenz die Ebene der Auffangsfläche traf, bildeten sich zuerst verschiedene Orientierungen. Nach längerer Bestrahlung ergab sich ein merklich konstantes Reflexionsvermögen der Kristalle. Es lagen wieder rhombische und auch sechsseitige Tafeln senkrecht zum Strahl. VOLMER und GROSS[1]) fanden ebenfalls ein Überwiegen von Kristallen, die eine bestimmte Lage zum Strahl haben.

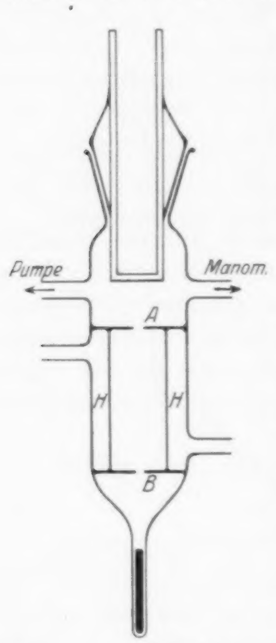


Fig. 5. Apparat für gerichtete Dampfstrahlen.

[1]) M. VOLMER, Z. Physik 5, 31. 1921. M. VOLMER u. GROSS, Z. Physik 5, 188. 1921.

b) Einfluss der Beschaffenheit der Fläche auf die Schnelligkeit der Niederschlagsbildung.

Ein nur mikroskopisch erkennbarer Diamantriss auf einem Deckglas wies früher als irgendeine andere Stelle der Oberfläche Kristallisation auf. Selbst wenn der Diamantriss 2 mm von dem Spaltabbild entfernt war, trat trotzdem an ihm der primäre Kristallisationsvorgang ein. Lokal mit *HF* geätzte Gläser bedecken sich an diesen Stellen zuerst mit Jodkristallen. Ein Deckglas, das mit einer Metallfeder stark gespannt wurde (Fig. 6), gab bei Bestrahlung ein scharfes verkleinertes Abbild des Spaltes beim Krümmungsscheitel. Wir haben es also hier mit einer Beweglichkeit der Moleküle an der Oberfläche und Keimbildung an bevorzugten Stellen[1]) zu tun. Letztere weisen wahrscheinlich eine grössere Adsorption der Moleküle auf, woraus der Keim sich bildet.

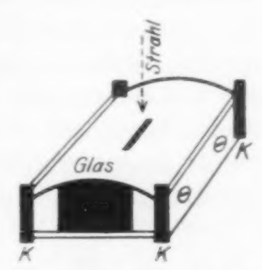


Fig. 6. Niederschlag auf gebogenem Deckglas.

Auf Grund dieser Versuche lässt sich sagen, dass Keimbildung von der Temperatur und Beschaffenheit der Unterlage, das Aufwachsen aber, wie KALB[2]) meint, vom Kristallhabitus abhängt. Wo wir es mit einer einseitigen Molekülzufuhr zu tun haben, wachsen die Kristalle schneller auf, die ihre grösste Wachstumsrichtung dem Strahl entgegensetzen.

II. Molekülstrahlversuche.

In den obigen Versuchen, wo wir einen nahe gesättigten Dampf in Berührung mit einer tiefgekühlten Fläche hatten, tritt Keimbildung ziemlich schnell ein. Wo wir dagegen nur eine einseitige Zufuhr von Gasmolekülen auf einer Fläche haben, tritt eine langsame Keimbildung ein. Die Versuche von CHANTON und SEMENOFF[3]), die ergeben, dass die kritische Aufnahmefähigkeit von Cadmium auf Paraffin bei — 70° und auf Glimmer bei — 80° liegt, kann man so deuten, dass Keimbildung auf Paraffin schneller erfolgt als auf Glimmer; die „kritische" Temperatur für festes Cadmium ändert sich nicht. Wenn wir die

[1]) Durch die Arbeiten von H. S. TAYLOR, BODENSTEIN u. a. ist die Kinetik der Katalyse zur Zeit akut (BUNSEN-Tagung, Z. Elektrochem. **35**, 527ff. 1929). Ähnliche Ergebnisse sind illustriert (E. PIETSCH, A. KOTOWSKI und G. BEREND, Z. physikal. Chem. (B) **5**, 1. 1929). [2]) G. KALB, loc. cit. [3]) J. CHANTON und N. SEMENOFF, Z. Physik **25**, 287. 1924.

Kondensation von Jod auf verschiedenen Flächen bei einer Temperatur, die höher ist als die „kritische“ Temperatur, untersuchen, sollte die niedergeschlagene Menge proportional der Keimbildungsgeschwindigkeit sein (denn wenn sich genügend Keime an der Fläche gebildet haben, wird das Fortwachsen unabhängig von der Natur der Unterlage stattfinden).

Um das Obige zu prüfen, wurde ein Molekülstrahlapparat gebaut, der dem von DUNOYER[1]), GERLACH[2]), STERN[3]) und ihren Mitarbeitern[4]) in der Literatur öfter beschriebenen gleicht. In Fig. 7 ist die geometrische Strahlanordnung angegeben. Der wesentliche Teil der Apparatur besteht aus dem Ofen A, in welchem man das Jod auf der Temperatur der flüssigen Luft halten kann, dem Ofenspalt S_1, dessen Dimensionen $4 \times 0{\cdot}8\ \text{mm}^2$ sind, dem Spalt S_2 mit gleichen Dimensionen wie S_1, und der Auffangsfläche K. Letztere wird mittels eines Schwalbenschwanzschlittens auf einem metallüberzogenen Kühl-



Fig. 7. Geometrischer Strahlengang des Molekülstrahlapparates.

rohr befestigt. Man ermöglicht das Heizen der Auffangsfläche bis auf 360° durch eine drehbare Heizspirale. Mit Hilfe von Kokusnusskohle und flüssiger Luft wie Vorheizung aller metallischen Bestandteile erreichte man einen Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm, den man mit einem Ionisationsmanometer mass. Das Jod wurde bei 19° verdampft. Unter Voraussetzung von Molekularströmung kann man aus der Formel von KNUDSEN[5]) für die Intensität der Strahlung die Menge[6]), die die Auffangsplatte in der Zeiteinheit trifft, ausrechnen:

$$J = \frac{q}{\pi r^2} = \frac{5{\cdot}83 \cdot 10^{-2} p \cdot f}{\sqrt{M \cdot T} \cdot \pi r^2}\ \text{Mol/Sek. cm.}$$

P = Dampfdruck des Jods 0·172 mm,
f = Spaltfläche 0·032 cm²,
M = 253·84, T = 292°, r = 12 cm.

[1]) L. DUNOYER, C. r. **152**, 592. 1911. [2]) W. GERLACH, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **3**. 1924. A. CILLIERS, Diss., Frankfurt 1923. [3]) O. STERN und W. GERLACH, Z. Physik **9**, 349. 1923. O. STERN, Z. Physik **39**, 751. 1927. [4]) A. LEU, Z. Physik **41**. 551. 1927. [5]) M. KNUDSEN, Ann. Physik **28**, 299. 1909. [6]) O. STERN, loc. cit.

Aus 12 cm Entfernung vom Ofenspalt, nach Bestrahlung, sollte man auf 1 cm² einen Niederschlag von $6{\cdot}62 \cdot 10^{-7}$ gr/Sek. erwarten. Nach 15minutiger Bestrahlung wird die geometrische Projektion des Spaltes auf dem Auffangsschirm $3{\cdot}73 \cdot 10^{-5}$ g betragen. Die Menge ist auf der Mikrowaage leicht wägbar. Der gefundene Wert beträgt nur 40% des theoretischen. Die Fehler entstehen hauptsächlich durch Reflexion und Streuung.

Um die Keimbildungsgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden verschiedene Auffangsplatten gleichlang bestrahlt. Die Temperatur der Platte war —95°, also höher als die kritische Temperatur des vollständigen Haftens. In allen Fällen brauchte man sehr dünne Platten, um Mängel in der Wärmeleitung zu vermeiden. Platten aus Glas und Quarz waren sorgfältig geschliffen und poliert, die Steinsalzfläche wurde mit einem Mikrotom gespalten, auf einer Jenaer Glasplatte wurde eine Schicht von mehreren μ Steinsalz kondensiert. In jedem Falle betrug die Auffangsfläche 1 cm². Die verwandte Mikrowaage[1]) lieferte $2{\cdot}99 \cdot 10^{-7}$ g pro Teilstrich. Die Wägungsergebnisse der Niederschläge sind in Tabelle 2 eingetragen. Dass auf dem kondensierten Steinsalz mehr als auf der Spaltfläche niedergeschlagen ist, kann so erklärt werden, dass auf dem feinverteilten Steinsalz mehr Adliniationen vorkommen und so eine grössere Oberfläche zur Verfügung steht. Geschliffenes Jenaer Glas zeigte einen erheblich grösseren Niederschlag als Quarz und geätztes Glas. Die mechanischen Span-

Tabelle 2.

Auffangsfläche	Teilstriche auf der Mikrowaage
Steinsalzspaltfläche	42
Kondensiertes Steinsalz . .	45
Geschliffenes Jenaer Glas .	41
„ Quarz	38
Geätztes Deckglas	38
Quarzkristall	
Fläche 2̄11	37
„ 100	37
„ 221	37
Deckglas	36

[1]) Vom Institutsmechaniker, Herrn J. Speidel, gebaute, mit Spiegelablesung versehene zweiarmige Waage. Maximale Belastung 30 g, maximal verwendete Belastung etwa 7 g.

nungen, die vom Schleifen herrühren und die ultramikroskopischen Poren in der Oberfläche haben in diesem Glas eine grössere Wirksamkeit. Die Quarzkristallflächen zeigten keinen wesentlichen Unterschied voneinander und einen merklich geringeren Niederschlag als die übrigen.

Die Abhängigkeit des Niederschlags von der Krümmung der Oberfläche wurde in folgenden Versuchen bewiesen: konkav- und konvexgeschliffene Jenaer Glasflächen von verschiedener Krümmung wurden als Auffangsschirm gebraucht. Ihre Kühltemperatur betrug —125°. Die Menge des Niederschlags bei 15minutiger Bestrahlung wurde durch Wägung bestimmt. In Tabelle 3 erkennt man die Abhängigkeit der

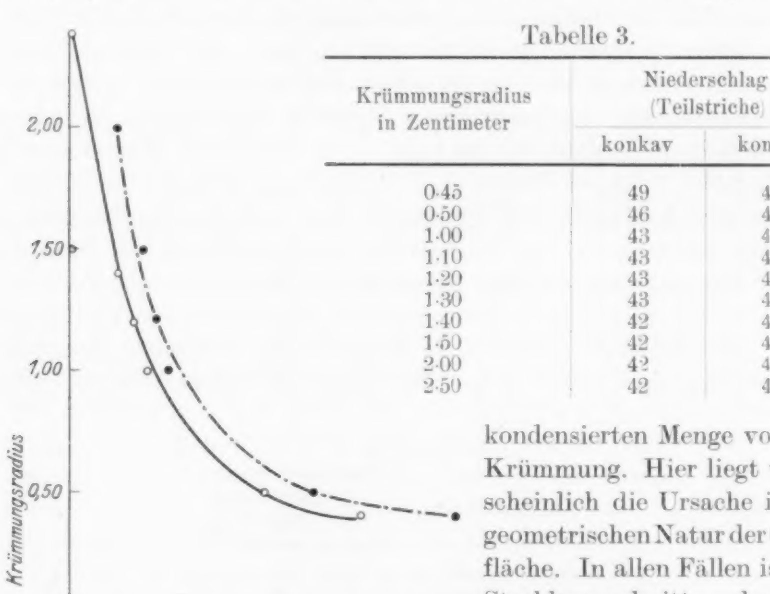


Fig. 8.

Tabelle 3.

Krümmungsradius in Zentimeter	Niederschlag (Teilstriche)	
	konkav	konvex
0·45	49	47
0·50	46	45
1·00	43	43
1·10	43	43
1·20	43	42
1·30	43	42
1·40	42	42
1·50	42	41
2·00	42	42
2·50	42	41

kondensierten Menge von der Krümmung. Hier liegt wahrscheinlich die Ursache in der geometrischen Natur der Oberfläche. In allen Fällen ist der Strahlquerschnitt derselbe. Doch bei sehr hohen Krümmungen stellt der Auffangsschirm eine grössere gekühlte Fläche zur Verfügung, d. h. es besteht die Möglichkeit zu einer häufigeren Keimbildung aus den über die Oberfläche rutschenden und neu aufprallenden Molekülen[1]). Die die Oberfläche treffenden Moleküle führen zunächst, soweit sie nicht haften bleiben, eine unregelmässige

[1]) J. Estermann, Z. physikal. Chem. **106**, 403. 1923. A. C. Cillers, Diss. Frankfurt a. M. 1924.

Bewegung über die Oberfläche aus und werden sich nur dann anlagern, wenn sie an eine ungesättigte Gitterebene schon gebildeter Jodkristalle gelangen, oder mit anderen Molekülen einen neuen Keim bilden. So ist durch die geometrische Figuration der Oberfläche auch eine grössere Zahl wirkender Kristallgitter gegeben. Dass die hochgekrümmten konkaven Flächen einen etwas grösseren Niederschlag als die konvexen zeigen, beruht vielleicht darauf, dass der Reflexionswinkel solcher Flächen kleiner ist als bei konvexen; doch durch Schleifen entstandene Spannungen, die auf konkaven Flächen grösser sind, können hier auch eine Rolle spielen. Dieser Einfluss der Kaltbearbeitung ist bei Metallauffangsflächen noch beträchtlicher.

III. Niederschlag auf Metallflächen.

A. Reaktion im Dampfraum.

Reboul[1]) und Luce[2]) haben gefunden, dass das Erscheinen von Anlauffarben an stark gekrümmten Stäbchen schneller vor sich geht als an anderen. Die Annahme, dass man dies Phänomen durch Wägungen besser bestimmen könnte als mit optischen Methoden, führte zu folgenden Versuchen. Eine Reihe chemisch reiner, sorgfältig polierter Silberstäbchen (hergestellt von der Firma Heraeus, Hanau) wurden in einem Vakuumofen auf 900° gebracht. Man erhitzte die kleineren Stäbchen länger, um bei allen eine gleiche Korngrösse, die man unter dem Mikroskop feststellte, zu erzeugen. Sodann wurden alle Stäbchen in einem Glasgefäss (Fig. 9a) untergebracht und das Gefäss an die Vakuumpumpe angeschmolzen. Man hielt das Gefäss 2 Stunden während des Evakuierens auf 360°. Wenn ein Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm erreicht worden war, der sich 2 Stunden lang hielt, wurde in einen Arm des Gefässes Jod hineindestilliert. Sodann evakuierte man von neuem auf $1 \cdot 10^{-5}$ mm, während das Jodrohr in flüssiger Luft stand. Dann schmolz man das Gefäss mit dem Jodanteil vom Pumpensystem ab und hielt es in einem Wasserbad 30 Minuten lang auf einer Temperatur von 20°. Die Menge des Jods, das in dieser Zeit mit Silber reagiert hatte, wurde durch Wägung bestimmt. Die so gefundenen Werte sind in Tabelle 4 eingetragen. Ähnliches machte man mit 5 cm langen Röhrchen, die man aber an dem Pumpensystem ankittete (Fig. 9b). Hierzu verwandte man Chlorsilber, dessen

[1]) G. Reboul, C. r. **155**, 1227. 1912. **156**, 1376. 1913. [2]) H. Luce, Ann. Physique **2**, 165. 1929.

Schmelzpunkt von 430° es ermöglichte, die Silberröhrchen während des Evakuierens zu heizen. Es war nicht möglich, ein Vakuum von mehr als $1 \cdot 10^{-3}$ mm bei dieser Anordnung zu erzeugen. Wie vorher schmolz man das System ab und brachte es in ein Temperaturbad. Darauf schnitt man die Röhren an der Kittstelle ab, reinigte die

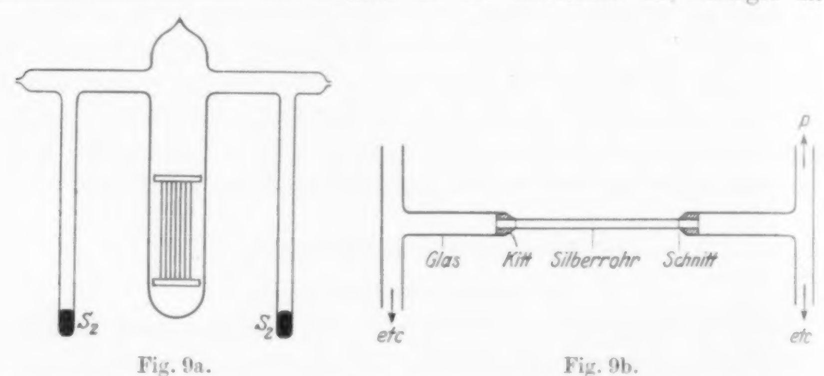


Fig. 9a. Fig. 9b.

Schnittstelle und löste das Silberjodid durch eine Lösung von Natriumthiosulfat. Die Röhren wurden nun in heissem destilliertem Wasser gereinigt, bei einer Temperatur von 400° getrocknet und später gewogen. Die Menge Jod in dem so gelösten Silberjodid konnte man so leicht ausrechnen.

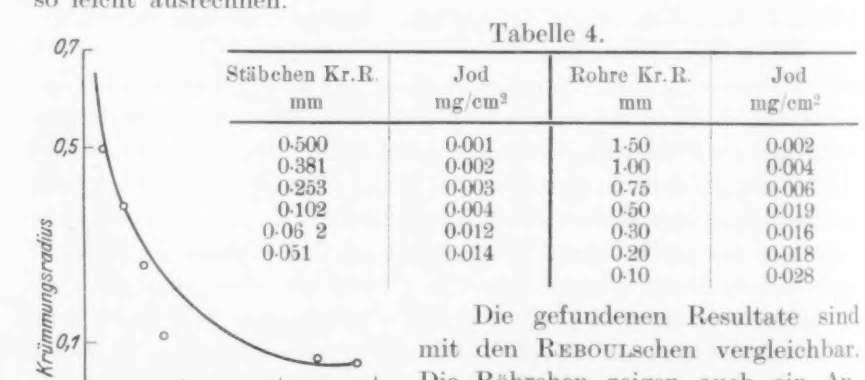


Fig. 10.

Tabelle 4.

Stäbchen Kr.R. mm	Jod mg/cm²	Rohre Kr.R. mm	Jod mg/cm²
0·500	0·001	1·50	0·002
0·381	0·002	1·00	0·004
0·253	0·003	0·75	0·006
0·102	0·004	0·50	0·019
0·06 2	0·012	0·30	0·016
0·051	0·014	0·20	0·018
		0·10	0·028

Die gefundenen Resultate sind mit den REBOULschen vergleichbar. Die Röhrchen zeigen auch ein Anwachsen der Schicht mit zunehmender Krümmung[1]). Die Annahme, dass

[1]) Die Ungleichmässigkeit der Ergebnisse, die man mit Röhrenversuchen erhielt, ist nicht ganz zu erklären. Wahrscheinlich sind die Gleichgewichtsbedingungen in der Mitte des Rohres anders als am Ende. Auch die technischen Schwierigkeiten dieser Versuche tragen erheblich zu den Irregularitäten bei.

solche erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit, wie wir sie bei REBOUL und LUCE finden, letzten Endes von der Korngrösse und vorhandenen inneren Spannungen abhängig ist, führte zu folgenden Versuchen.

B. Reaktion im Molekülstrahl.

Dass die Korngrösse und der Grad der Kaltbearbeitung einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, hat man schon lange in der Chemie auf Grund von Korrosions- und Lösungsgeschwindigkeitsversuchen vermutet[1]). Doch ist die Strahlmethode geeignet, das Problem exakter zu behandeln, weil man nicht auf das thermodynamische Gleichgewicht Rücksicht zu nehmen braucht. Man machte also folgenden Versuch. Es wurden chemisch reine Silberplatten zwischen dicken Papierschichten ausgewalzt, dann zwischen ebenen Silberschichten flach gehämmert und fein poliert. Man hielt die so bearbeiteten Platten in einem Vakuumofen verschieden lange Zeit auf einer Temperatur von 240°, um verschiedene Korngrössen zu erzeugen. Mit einem Okularmikrometer konnte man dann die mittlere Korngrösse feststellen. Die Zahlen sind in Tabelle 5 angegeben. In einem extremen Falle, wo der mittlere Durchmesser eines Korns 1·2 mm beträgt, sind höchstens vier Körner im Abbild des Spaltes vorhanden, im anderen Extrem etwa 1000. Die auf +20° gehaltene Auffangsfläche wurde 15 Minuten lang mit Jod bestrahlt, die Gewichtszunahme bestimmte man durch Wägung. Trotz des klaren Zusammenhangs von Korngrösse und aufgenommener Masse möchten wir keinen direkten Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Korngrösse folgern; sind doch bei kleinen Korngrössen mehrere Orientierungen und eine grössere Anzahl Korngrenzen auf der Oberfläche vorhanden. Auch hierin könnte man die Ursache der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit vermuten.

Ein kürzerer Versuch wurde gemacht mit Silberplättchen derselben Korngrösse, von denen eines auf Hochglanz poliert, das andere nur mit rauhem Schmirgel behandelt wurde. Nach 15minutiger Bestrahlung war das Gewicht des Niederschlags auf der polierten Fläche etwa 1·2mal so gross als das auf der rauhen. Hierfür kann man zwei Gründe anführen: einmal haben sich auf der polierten Fläche durch die Behandlung submikroskopische Körner oder eine amorphe Schicht

[1]) Vgl. z. B. H. S. MOORE, S. BECKINSAL und C. E. MALLINSON, Eng. 112, Nr. 2902. 1921.

gebildet, die aktiver gegen das Jod ist. Andererseits enthält eben diese Fläche durch das Polieren entstandene, nebeneinander liegende, winzig kleine Ritze, die eine höhere Reaktionsmöglichkeit besitzen als die gröberen Ritze der rauhen Fläche.

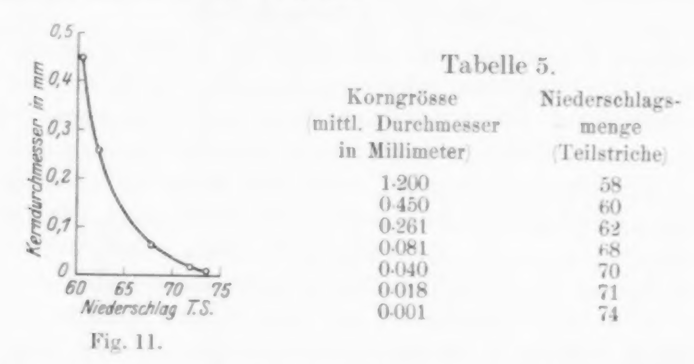


Fig. 11.

Tabelle 5.

Korngrösse (mittl. Durchmesser in Millimeter)	Niederschlagsmenge (Teilstriche)
1·200	58
0·450	60
0·261	62
0·081	68
0·040	70
0·018	71
0·001	74

Ein in der Technik bekanntes Phänomen sind die mechanischen Spannungen im Metallgitter, die die Korrosionsgeschwindigkeit merklich erhöhen[1]). Quantitatives über diesen Vorgang lässt sich sehr gut mit der Molekülstrahlmethode nachweisen. Wiederum wurden Silberplatten zwischen dicken Papierschichten ausgewalzt, zwischen ebenen Silberplatten zur Zerstörung der Walzorientierung flach gehämmert und dann einseitig auf Hochglanz poliert. Der Grad der Kaltbearbeitung wurde, wie üblich,

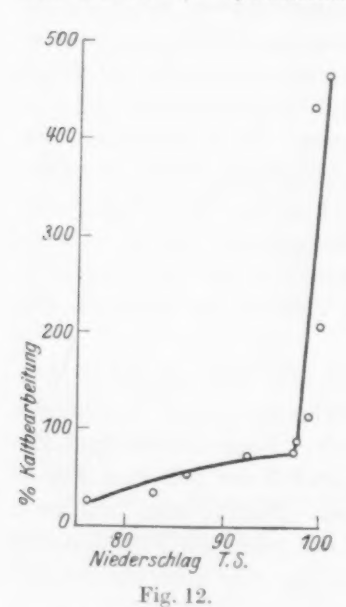


Fig. 12.

Tabelle 6.

Grad der Kaltbearbeitung in Prozent	Niederschlag (Teilstriche)
25	76
42	83
55	87
74	92
80	98
92	98
120	99
208	100
432	99
464	101

[1]) W. H. Hatfield und G. L. Thirkell, Eng. **108**, 456. 1916. C. H. Desch, Eng. **111**, 468. 1921.

durch die Änderung in der Dicke des Plättchens bestimmt. Mikroskopische Messungen ergaben, dass die Korngrösse nach 92% Kaltbearbeitung noch keine merkliche Kornverkleinerung zeigte. Während des Evakuierens wurde die Auffangsplatte nicht erhitzt, um Rekristallisation zu vermeiden. Die nach 15minutiger Bestrahlung erhaltenen Niederschläge sind in Tabelle 6 eingetragen. Nach 80% Kaltreckung ist Konstanz vorhanden, weil vielleicht dann keine grösseren Störungen im Gitter mehr eintreten. Den Einfluss des Polierens kann man als konstante und, wegen der langen Bestrahlung, sehr kleine Fehlerquelle ansehen.

Gleiche Versuche wie oben mit Glas wurden auch mit Silberflächen verschiedener Krümmung (hergestellt von der Firma Heraeus, Hanau) ausgeführt. Die nach 15minutiger Bestrahlung erhaltenen Werte sind in Tabelle 7 eingetragen. Durch entsprechende Wärmebehandlung im Vakuumofen erzeugt man die gleiche Korngrösse auf allen Flächen. Danach wurden sämtliche Platten 4 Stunden lang auf 400° im Vakuumofen gehalten und dann langsam abgekühlt. Somit ist die bei Kaltbearbeitung bestehende Möglichkeit, dass die Platten von der Krümmung abhängige Oberflächenbeanspruchung haben, ausgeschlossen. Der einzige Unterschied ist also die mit der Krümmung wachsende Fläche, welche dem Strahl zugekehrt ist.

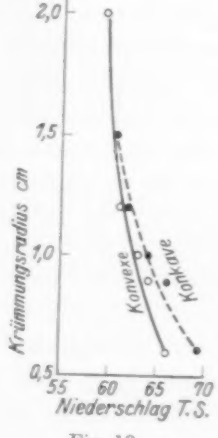


Fig. 13.

Tabelle 7.

Krümmungsradius in Zentimeter	Niederschlag	
	konvex	konkav
∞	58	
2·0	59	59
1·5	61	60
1·2	62	61
1·0	64	63
0·8	66	64
0·6	69	66

IV. Adsorption.

Wenn man den primären Vorgang der Niederschlagsbildung im Dampfraum als Adsorption bezeichnet, sollte man erwarten, dass diese von der chemischen sowie physikalischen Beschaffenheit der Oberfläche abhängig ist. Wo eine monomolekulare Schicht an der Ober-

fläche vorhanden ist, bildet sie nach den Versuchen von GERMER[1]) und RUPP[2]) eine Fortsetzung des unterliegenden Gitters. Doch sollte eine Polarisation entstehen, wo ein Ionengitter ein Dipolgas adsorbiert[3]). Hier besteht auch die Möglichkeit des Sichbildens mehrerer Molekülschichten[4]). (Die hohe Adsorptionsfähigkeit von Kohle wird zurückgeführt auf ihre Porosität.) CRESPI und MOLES[5]) konstatieren an geblasenen Glaskugeln eine 1·6mal grössere Adsorption als an gezogenen Glasröhren. DÜRAU[6]) bemerkt auch den Einfluss der Kaltbearbeitung an Steinsalzpulver; er findet bei erhitzten oder oberflächlich gelöstem Steinsalzpulver nur 0·7 der Adsorptionsfähigkeit wie bei frisch gepulvertem Material. Den Einfluss der Teilchengrösse erwähnt DÜRAU nicht. Doch wäre dies auch bei tiefsiedenden Gasen schwierig zu prüfen, denn bei solchen ist die Adsorption selten mehr als monomolekular. DE BOERS Versuche ergaben etwa 35 Molekülschichten Jod an kondensiertem Flussspat. EVANS und GEORGE[7]) stellen fest, dass 35 Molekülschichten von NH_3 auf Glaswolle haften bleiben. Ob letzteres nur von dem kleinen Durchmesser der Fäden und vielleicht nicht auch von der schwammartigen Natur der Oberfläche herrührt, ist nicht sicher festzustellen. REGENER[8]) und KÖNIG[9]) vermuten, dass bei ganz kleinen Kugeln, deren Radius $1 \cdot 10^{-5}$ cm ist, eine sehr hohe Adsorption stattfindet. Um etwas Näheres darüber zu erfahren, untersuchte man die Adsorption von Jod in Kapillaren, sowie auf Glasstäbchen bei konstanter Temperatur im Dampfraum.

Die verwendete Apparatur ist in Fig. 14 gezeigt. Das Gefäss B wurde bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm evakuiert, bei X abgeschmolzen und bei Q an die Hauptapparatur angeschmolzen. Der Teil von 2 bis O befand sich in einem Gasofen von 400° Celsius. Zwischendurch wurde dauernd ausgepumpt und alle adsorbierten Gase mittels flüssiger Luft in der Falle L abgefangen. Nach 6stündigem Pumpen betrug das Vakuum $1 \cdot 10^{-5}$ mm und hielt diesen Druck 2 Stunden lang. Durch Schütteln von Glasstäbchen G war es möglich, C durchzubrechen und B mit der übrigen Apparatur zu verbinden. Dann wurde bei 1 abgeschmolzen. Dieser Teil der Apparatur kam

[1]) L. H. GERMER, Z. Physik **54**, 408. 1929. [2]) E. RUPP, loc. cit. [3]) W. GERLACH, Mat. Elektr. Energ. Leipzig 1926. [4]) J. H. DE BOER, Ak. Wet. Amsterdam, Afd. Natuurk. **31**, 8. 1928. A. E. v. ARKEL und J. H. DE BOER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 593. 1928. [5]) M. CRESPI und L. MOLES, Ann. Soc. Espan. Fis. Quin. **24**, 452. 1926. [6]) A. DÜRAU, Ann. Physik **307**, 87. 1928. [7]) M. H. EVANS und H. J. GEORGE, Proc. Royal Soc., London **103**, 190. 1923. [8]) E. REGENER, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. **1920**, 632. [9]) M. KÖNIG, Z. Physik **11**, 253. 1922.

sodann 72 Stunden lang in einen Thermostaten, dessen mittlere Temperatur 20° betrug. Das Ende der Kapillaren wurde danach in flüssige Luft getaucht und der übrige Teil der Apparatur 2 Stunden lang auf 200° geheizt. Dann schmolz man bei 3 ab. Nun tauchte man nur das Ende *O* 3 in flüssige Luft und erhitzte das Röhrchen, um das Jod in *O* zu sammeln, wo das Ende sorgfältig abgeschnitten und gewogen wurde. Die Kapillare wurde sodann bei 200° zwecks Entfernung des Jods gehalten und erneut gewogen. Anschliessend untersuchte man auf dieselbe Art Kapillaren von anderem Durchmesser. Um die wahre Oberfläche festzustellen, kommen nur Näherungsformeln in Betracht. Die innere Oberfläche der Kapillaren wurde aus ihrem Radius und

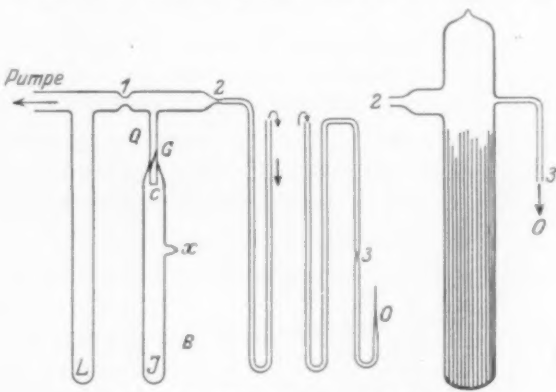


Fig. 14. Adsorptionsapparatur.

ihrem kalibriertem Volumen ermittelt. Der Fehler der Messung kann 10% betragen. Die gewogene Jodmenge besteht aus dem adsorbierten Jod und dem im Volumen der Kapillaren befindlichen Joddampf. Diese Menge kann man berechnen aus dem gefundenen Wert des Kapillarvolumens. Die ausgerechnete adsorbierte Molekülschicht ist in Fig. 15 als Funktion der Krümmung eingetragen.

Um konvexe Flächen zu untersuchen, wurde ein Glasgefäss an Stelle der Kapillaren angesetzt, das dem von VOLMER und ADHIKARI[1]) gebrauchten gleicht. Es gibt hier allerdings keine Methode, um die Gesamtoberfläche des Gefässes festzustellen; um dies zu umgehen, hat man durch einen Vorversuch den Adsorptionswert ermittelt und diesen von dem Endergebnis subtrahiert. Doch bringt diese Oberfläche einen sehr geringen Teil der Adsorption gegenüber der Gesamt-

[1]) M. VOLMER und G. ADHIKARI, Z. physikal. Chem. **119**, 46. 1926.

oberfläche der Stäbchen. Das Gefäss wurde von oben mit Stäbchen, deren Oberfläche bestimmt worden war, gefüllt und dann zugeschmolzen. Danach wurde das freie Volumen durch Quecksilberwägung kalibriert. Der Versuch wurde wie oben durchgeführt. Die gefundenen Werte sind in Fig. 16 eingetragen.

In der Kapillarenkurve sieht man das Anwachsen der Adsorption mit der Krümmung, was nach der speziellen Theorie für Kapillarkondensation von Hückel[1]) zu erwarten ist. Der Verlauf der Kurve für konvexe

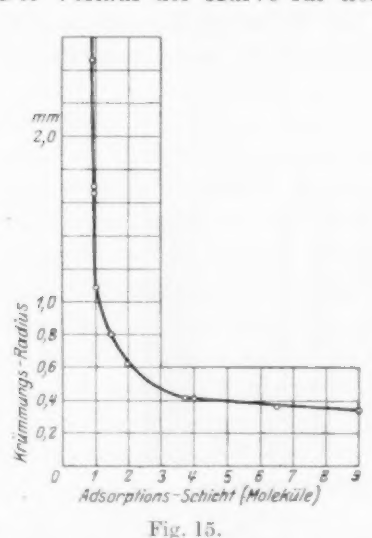


Fig. 15.

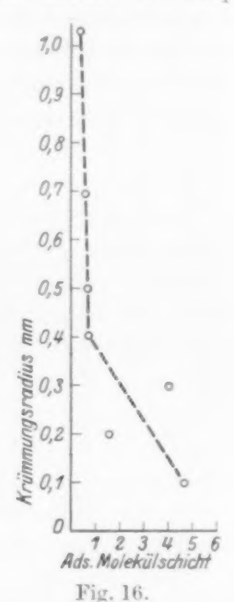


Fig. 16.

Flächen ist nicht so regelmässig. Die vorhandenen Kapillarräume, die zwischen den Stäbchen entstehen, spielen wahrscheinlich bei sehr dünnen Stäbchen eine beträchtliche Rolle. Es ist kaum anzunehmen, dass die erhöhte Adsorption bei letzterem auf die grössere Krümmung zurückzuführen ist.

V. Übersicht der experimentellen Ergebnisse.

Die vorliegenden Versuche im Dampfraum ergeben:

1. dass die Kristallisation primär an Krümmungsstellen eintritt;

2. dass die Orientierung der zuerst niedergeschlagenen Kristalle von der Unterlage abhängig ist, spätere Orientierung aber von der Kristallart;

[1]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928.

3. dass bei einer Temperatur von —130° die Akkommodation von festem Jod für festes Jod über 90% ist;

4. dass die adsorbierte Schicht in Glaskapillaren mit der Krümmung wächst. Dasselbe wurde bei Glasstäbchen gefunden; doch können hier die Kapillarräume zwischen den Stäbchen eine Ursache zu Fehlerquellen sein;

5. dass bei silbernen Röhrchen und Stäbchen die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Krümmung wächst, weil mehr Wegbahnen auf dem Metallgitter vorhanden sind.

Die Versuche im Molekülstrahl ergeben:

1. dass Keimbildung in Ritzen, Spannungsstellen und sonst beanspruchten Stellen primär eintritt;

2. dass die Kristalle, deren Hauptwachstumsrichtung dem Strahl entgegengesetzt ist, am häufigsten vorkommen;

3. dass der Niederschlag bei gleicher Bestrahlung auf Flächen in folgender Ordnung zunimmt: Deckglas, Quarzkristallfläche, geätztes Deckglas, geschliffenes Quarz, geschliffenes Jenaer Glas, Steinsalzspaltfläche, kondensierte Steinsalzfläche. Für den Grund dieser Zunahme gibt es drei Möglichkeiten: a) grössere Gitterkräfte, b) grössere Oberfläche (dem Strahl entgegengesetzt), c) Kapillarräume in der Oberflächenschicht;

4. dass die Menge des Niederschlags auf Silberplatten mit der Erhöhung der Kaltbearbeitung, Vermehrung der Kornzahl, Anwachsen der Krümmung zunimmt;

5. dass die Menge des Niederschlags mit Anwachsen der Krümmung auf konkaven und konvexen Glasauffangsflächen zunimmt, bedingt durch die grössere, dem Strahl entgegengesetzte Oberfläche; doch ist eine zusätzliche Wirkung der Spannungen, die vom Polieren herrühren, hier nicht ausgeschlossen.

Für Anregungen und wertvolle Ratschläge möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Gerlach aufrichtig danken.

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.
September 1929.

Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums. II.

Von

Franz Simon, Martin Ruhemann und W. A. M. Edwards.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 29.)

Beschreibung der Apparate, mit denen die Schmelzkurve des Heliums bis zu 42° abs. und 5600 kg/cm² festgelegt wurde. Angabe der Ergebnisse und deren formelmässige Diskussion.

Vor kurzem haben wir über unsere ersten Ergebnisse bei der Verfolgung der Schmelzkurve des Heliums zu hohen Temperaturen berichtet[1]). In der vorliegenden Arbeit sollen die von uns benutzten Methoden und Apparate beschrieben, sowie weitere Ergebnisse mitgeteilt werden.

Beschreibung der Apparatur.

Der wesentliche Teil war der Apparat zur Herstellung des hohen Gasdruckes. Während nämlich bei festen Körpern und Flüssigkeiten wegen ihrer kleinen Kompressibilität extrem hohe Drucke schon durch geringe Volumänderungen zu erreichen sind, benötigt man bei Gasen naturgemäss sehr grosse Volumänderungen, die nicht mehr in einem Hube bewältigt werden können. Weiterhin mussten bei unserer Apparatur Druckerzeugung und Messstelle räumlich getrennt werden, da ja die Messung bei sehr tiefer Temperatur vor sich ging.

Unsere Apparatur zerfiel also in eine Druckpumpe mit Rezipient, in dem das Gas komprimiert wurde, und in einen mit ihm durch eine Rohrleitung verbundenen Versuchsapparat.

1. Die Druckpumpe.

Auf technische Einzelheiten der Erzeugung hoher Drucke wollen wir hier nicht eingehen. Wir verweisen nur auf die grundlegenden Arbeiten von CAILLETET[2]), TAMMANN[3]) und BRIDGMAN[4]).

Wir betrieben unsere Pumpe direkt mit Quecksilber, da sich bei sehr hohen Drucken selbst das Helium in allen anderen zur Druck-

---

[1]) Z. physikal. Chem. (B) **2**, 340. 1929. Vgl. auch Naturwiss. **17**, 256. 1929 und Z. Elektrochem. **35**, 618. 1929. [2]) CAILLETET, C. r. **94**, 623. 1882. [3]) TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, S. 194. Leipzig 1903. [4]) P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sciences **49**, 625. 1913.

übertragung geeigneten Flüssigkeiten löst. Infolgedessen mussten wir die ganze Pumpe mit sämtlichen Ventilen und Metalldichtungen vollständig aus Stahl herstellen. Man hätte ja auch, ohne die beträchtlichen Vorteile der Ölübertragung einzubüssen — leichte Abdichtung und Schmierung der Pumpenteile — in bekannter Weise ein U-Rohr zwischenschalten können, von dem der der Pumpe 'zugekehrte Teil

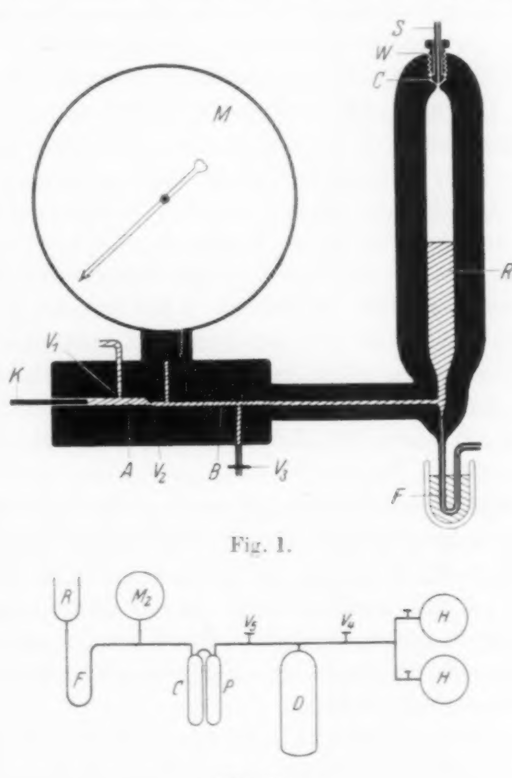


Fig. 1.

Fig. 1a.

mit Öl, der andere mit Quecksilber gefüllt wäre. Bei sehr hohen Drucken wäre aber die Apparatur dadurch ausserordentlich kompliziert worden.

Die von uns verwendete Druckpumpe; die in der Fig. 1 schematisch dargestellt ist, wurde von den Mechanikermeistern A. und K. Hoenow konstruiert. Nach zahlreichen Vorversuchen gelang es den Herren Hoenow mit grossem Geschick ein Instrument herzustellen, das den gestellten Anforderungen gerecht wurde.

Der Kolben K aus Silberstahl (5 mm Durchmesser), der durch eine in der Figur nicht angegebene Hebelstange betrieben wird, treibt das durch das Ventil V_1 angesaugte Quecksilber aus der Niederdruckkammer A durch das Hochdruckventil V_2 in die Hochdruckkammer B und von dort in den Rezipienten R. Pumpgehäuse und Rezipient waren aus „Böhlerstahl extra zäh, hart". Als Ventile dienten Stahlkugeln auf schwach konischem Sitz. Der Kolben war gegen das Gehäuse mittels Fiberscheiben gedichtet, während für sämtliche Verbindungen, mit Einschluss des noch zu beschreibenden Manometers M, nach längeren Versuchen mit andern Verfahren schliesslich nur noch Konusdichtungen verwendet wurden. Um aus leicht verständlichen Gründen mit einem möglichst kleinen Rezipienten auskommen zu können — wir wählten ihn 50 cm³ gross — richteten wir uns so ein, dass er schon mit beträchtlichem Vordruck gefüllt werden konnte.

Das Ventil, das die Verbindung vom Rezipienten zum Heliumvorrat vermittelte, musste beiderseits hohe Drucke aushalten und ausserdem zur Verhinderung einer Verunreinigung des Gases ohne Schmierstellen arbeiten. Wir erreichten dies durch das folgende „Frierventil". Am untern Ende des Rezipienten war ein Stahlkapillarrohr eingesetzt, das nach Durchlaufen einer U-förmigen Schlaufe zum Heliumvorrat führte. Wenn die mit Quecksilber gefüllte Schlaufe durch Untersetzen eines Dewar-Gefässes mit fester Kohlensäure gekühlt war, schloss das erstarrte Quecksilber jeden bei uns vorkommenden Druck sicher ab. Man hat auf diese Weise also ein leicht und relativ schnell zu bedienendes Ventil in der Hand, das ohne jede Durchführung nach aussen arbeitet. Wesentlich für einen guten Abschluss ist, dass sich oberhalb der eingefrorenen Stelle noch eine gewisse Menge Flüssigkeit befindet.

Die Füllung mit Gas geschah auf folgende Weise: Zunächst wurde durch Öffnen des Auslassventils V_3 das ganze Quecksilber aus dem Rezipienten entfernt. Darauf wurde V_3 geschlossen und das unter Vordruck befindliche Gas durch das „Frierventil" F eingeleitet. Sodann wurde durch einige Pumpenschläge das Ventil mit Quecksilber gefüllt und zugefroren. Das hoch komprimierte Gas wurde durch die Stahlkapillare S, die mit einem Stahlkonus C versehen und mittels der Verschraubung W mit dem Rezipienten verbunden war, in den eigentlichen Versuchsapparat (vgl. Abschnitt 3) befördert.

Bei unsern ersten Versuchen genügten Drucke von 2000 Atm., so dass eine starke Beanspruchung der Pumpe sich erübrigte. Ihre

Leistungsfähigkeit betrug etwa 3500 Atm. Bei höheren Drucken traten an verschiedenen Stellen kleinere Undichtigkeiten auf.

Die Messung der Drucke wurde mit Federmanometern von der Firma Schäffer & Budenberg vorgenommen. Wir verwendeten je nach Bedarf zwei derartige Instrumente, von denen das eine bis 2000 Atm., das andre bis 10000 Atm. geteilt war, jedoch nur bis 5000 Atm. benutzt werden durfte. Die beiden Manometer wurden bis 2000 Atm. mit Instrumenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt verglichen, und die kleinen Abweichungen bei der Druckbestimmung berücksichtigt. Für die höheren Drucke stand uns keine Vergleichsmöglichkeit zur Verfügung, so dass wir den geringen systematischen Fehler des Manometers zu höheren Drucken extrapolieren mussten. Auf weitere, von uns konstruierte Manometer werden wir in Abschnitt 4 zu sprechen kommen.

2. Die Erzeugung des Vordrucks.

Das verwendete Helium wurde uns von der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft als 85%iges Rohhelium zur Verfügung gestellt. Die Reinigung geschah in üblicher Weise. Im gereinigten Helium konnten mit dem Spektroskop keine fremden Linien nachgewiesen werden.

Das Helium wurde in den Metallflaschen H (Fig. 1a) unter einem Druck von etwa 5 Atm. aufbewahrt. Um ohne Zwischenschalten eines Kompressors höhere Vordrucke zu erzielen, verfuhren wir folgendermassen: Das Helium wurde durch das Ventil V_4 in das mit flüssiger Luft gekühlte Vorratsgefäss D geleitet, das mittels des zunächst offenen Ventils V_5 mit dem mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Doppelgefäss CP in Verbindung stand. Aus letzterem führte eine mit dem Manometer M_2 versehene Leitung zum Frierventil F. Sobald nun der in den Ballons H herrschende Druck sich in der ganzen Apparatur eingestellt hatte, wurde V_4 geschlossen und das Vorratsgefäss D durch Entfernung der flüssigen Luft und Einschalten einer Heizspirale auf etwa 150° erwärmt. Die hierbei eintretende Druckerhöhung konnte am Manometer M_2 abgelesen werden. Sodann wurde V_5 geschlossen, der flüssige Wasserstoff von CP entfernt und auch dieses Gefäss, dessen Gestalt der Druckbeständigkeit Rechnung trug, auf etwa 150° erhitzt. Auf diese Weise konnten Vordrucke von 80 Atm. im Rezipienten erzeugt werden. Durch Wiederholung des Verfahrens liess sich der Druck noch weiter steigern, was aber im allgemeinen

nicht notwendig war. Um Luftreste aus dem Rezipienten zu entfernen, wurde während der Füllung die Verschraubung W mehrmals gelockert und wieder angezogen, wodurch eine kräftige Spülung des gesamten Apparats bewirkt wurde.

3. Apparat I. (Calorimeter)

Keesom hatte zum Nachweis der Verfestigung des Heliums die Verstopfung eines Rohrs benutzt[1]). Hiermit ist nun noch nicht einwandfrei gezeigt, dass das feste Helium wirklich eine kristallisierte Substanz ist. Man hat nämlich gefunden, dass auch der Übergang einer unterkühlten Flüssigkeit in den glasigen Zustand innerhalb eines sehr geringen Temperaturintervalls stattfindet, wobei die Viscosität sich grössenordnungsmässig ändert[2]). Es erschien uns somit erwünscht, bei unseren ersten Versuchen eine Methode anzuwenden, bei der ein sicheres Kriterium dafür vorhanden war, ob in der Tat Kristallisation stattfand. Ein solches Kriterium ist das Auftreten eines thermischen Effekts bei einer bestimmten Temperatur. Wir bildeten daher unseren ersten Apparat als Calorimeter aus.

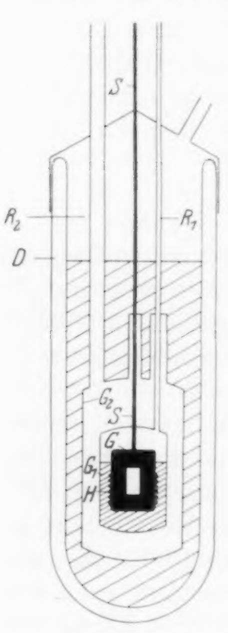


Fig. 2.

An der aus dem Rezipienten austretenden Stahlkapillare S hing (Fig. 2) das stählerne Druckgefäss G von etwa 1 cm³ Inhalt, welches zusammen mit dem Messinggefäss G_1 das eigentliche Calorimeter bildete. Dieses war von dem äusseren Metallgefäss G_2 umgeben. Der Zwischenraum zwischen G_1 und G_2 war durch das dünngezogene Neusilberrohr R_2 evakuierbar.

Der ganze Apparat befand sich in einem mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Dewar-Gefäss D, dessen Temperatur durch Abpumpen auf den Tripelpunkt (14° abs.) erniedrigt werden konnte. Durch das Neusilberrohr R_1 konnte Wasserstoff in G_1 hinein kondensiert bzw. daraus abgepumpt werden. Der in G_1 kondensierte Wasserstoff diente einerseits dazu, in üblicher Weise die Temperatur unter den Tripelpunkt zu erniedrigen, anderseits konnte er als Dampfdruckthermo-

[1]) Keesom, C. r. **183**, 26. 1926. [2]) Tammann, Z. Elektrochem. **10**, 532. 1904 und weitere Arbeiten; Simon und Lange, Z. Physik **38**, 227. 1926.

meter zur Temperaturmessung verwendet werden[1]). DasDruckgefäss G trug eine Heizwicklung H aus Konstantandraht.

Bei der Messung wurde folgendermassen verfahren. Nachdem der gewünschte Heliumdruck eingestellt war, wurde durch langsames Abpumpen G_1 so weit gekühlt, bis man annehmen konnte, dass das Helium fest war. Sodann wurde mit geringer Energie kontinuierlich geheizt, und der Temperaturgang am Dampfdruckthermometer alle $^1/_2$ Minute abgelesen. Bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen das Calorimeter viel kälter war als das äussere Bad, stieg wegen der Wärmeleitung entlang der Stahlkapillare die Temperatur im Calorimeter von selber mit der gewünschten Geschwindigkeit, so dass wir die Heizung nicht einzuschalten brauchten. Die Temperaturgänge erwiesen sich innerhalb der geringen beobachteten Intervalle als vollständig linear, um bei einem bestimmten Punkt ganz plötzlich zu verschwinden, worauf die Temperatur längere Zeit hindurch fast konstant blieb[2]). Durch dieses Auftreten eines thermischen Effekts ist eindeutig gezeigt, dass das feste Helium sich im kristallisierten Zustand befand. Die so beobachteten Schmelzpunkte waren ausserordentlich scharf gekennzeichnet und vollständig reproduzierbar.

Die Ergebnisse dieser ersten Messungen, in denen es uns gelang, das ganze Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs durchzumessen und noch einige bei tieferen Temperaturen liegende Schmelzpunkte zu erfassen, haben wir bereits in der I. Mitteilung veröffentlicht. Wir erwähnten dort ferner einige vorläufige quantitative Bestimmungen der Schmelzwärme. Diese wurden folgendermassen vorgenommen. Statt das Calorimeter kontinuierlich zu heizen, wurde in Abständen von einigen Minuten mit bekannten Energien der Heizkreis kurze Zeit hindurch geschlossen, wie es bei der Bestimmung von spezifischen Wärmen üblich ist. Aus der dabei auftretenden Temperaturerhöhung wurde die Wärmekapazität berechnet und als Funktion der Temperatur aufgetragen. Beim Überschreiten des Schmelzpunktes zeigte die so erhaltene Kurve, in der ausser der Wärmekapazität des Heliums noch die des Metalls und des kondensierten Wasserstoffs sowie dessen Verdampfungswärme enthalten war, eine scharfe Spitze. Der Inhalt der auftretenden Spitze gibt dann die Schmelzwärme des im Gefäss befindlichen Heliums. Die atomare Schmelzwärme ist hieraus nicht

[1]) Simon und Lange, Z. Physik **15**, 312. 1923. [2]) Infolge der Volumzunahme beim Schmelzen stieg der Druck und damit auch die Temperatur ein wenig an.

ohne weiteres berechenbar, da wir die Dichte des Heliums für diese Drucke noch nicht kennen. Wir haben zurzeit einen Apparat im Bau, der diese zu bestimmen gestattet und noch eine weitere Schwierigkeit beseitigen wird. Bei der beschriebenen Anordnung hatte man nämlich nicht die Sicherheit, dass das gesamte in *G* befindliche Helium kristallisierte. Es war immer mit der Gefahr zu rechnen, dass etwas in der Kapillare verfestigt wurde und diese verstopfte. In dem neuen Apparat ist dafür gesorgt worden, dass von unten aus gekühlt wird und die Möglichkeit für die Verstopfung der Kapillare fortfällt.

Die Messung der Schmelzwärme diente ferner noch dazu, festzustellen, ob wir uns einem kritischen Punkt zwischen kristallisierter und fluider Phase nähern. Bei einem kritischen Punkt muss die Schmelzwärme verschwinden, und es lag uns daran, nachzuweisen, ob sie bei den relativ hohen Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs bereits klein ist bzw. einen merklichen Temperaturabfall zeigt. Die Schmelzwärmen, die wir fanden, waren ausserordentlich gross — etwa 4 cal/cm³, und bedeuten, wie aus der oben angegebenen Fehlerquelle folgt, Minimalwerte. Eine angenäherte Dichtebestimmung ergab für die atomare Schmelzwärme Werte von der Grössenordnung der Verdampfungswärme am Siedepunkt. Auch war kein merklicher Abfall nach höheren Temperaturen zu vorhanden. Hiernach muss man schliessen, dass, wenn in der Tat ein kritischer Punkt kristallisiert-fluid existiert, wir dann noch jedenfalls recht weit von ihm entfernt waren. Wir beschlossen daher, die genauere Bestimmung der Schmelzwärmen aufzuschieben und zunächst den Druckbereich wesentlich zu erweitern.

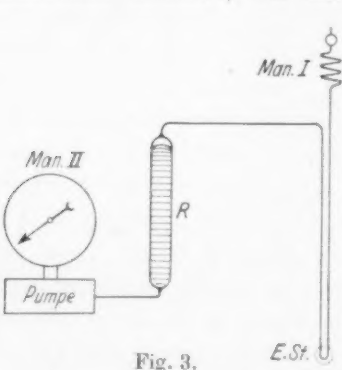


Fig. 3.

4. Apparat II.

Nachdem also die thermische Messung vorläufig ihren Zweck erfüllt hatte, gingen wir zur bequemeren Methode der Kapillarenverstopfung über. Wir arbeiteten folgendermassen (siehe Fig. 3):

Zwischen zwei Manometern wird ein kurzes Stück der Hochdruckleitung, die sogenannte Einfrierstelle, auf tiefe Temperatur gebracht. Steigert man nun durch Pumpen allmählich den Druck, so werden zunächst beide Manometer gleichzeitig diesen Druck anzeigen. Friert

die Substanz an der Einfrierstelle ein, so hört die Druckübertragung auf und bei weiterem Pumpen steigt nur das eine Manometer weiter an, das andre bleibt stehen.

Das Spiralmanometer (erste Form).

Bei der praktischen Durchführung mussten im wesentlichen zwei Punkte berücksichtigt werden. Erstens kam es darauf an, die Volumina möglichst klein zu halten. Diese Massnahme war nicht nur aus Sicherheitsgründen notwendig, sondern auch um mit dem gegebenen Rezipienten ohne allzu grosse Vordrucke auskommen zu können. Zweitens waren wir bestrebt, wegen der Schwierigkeit, bei den hohen Drucken vollständig gasdichte Verbindungen herzustellen, den Druckapparat so weit wie möglich aus einem einzigen Stück zu konstruieren.

Ein zweites Federmanometer üblicher Bauart hätte man wegen seines viel zu grossen Volumens nicht verwenden können. Auch eine Füllung des Manometers mit Quecksilber wie bei dem an der Pumpe angebrachten wäre nicht in Frage gekommen, weil es sich nicht hätte vermeiden lassen, dass das Quecksilber in die Kapillare eindringt und diese verstopft. Schliesslich wäre noch eine weitere Verbindungsstelle zwischen Druckleitung und Manometer notwendig geworden.

Die einfachste und eleganteste Lösung wäre es nun, wenn man die im Kapillarrohr durch den Druck bewirkten Änderungen selbst zur Druckmessung ausnutzen könnte. Wir versuchten daher zunächst die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Rohres bei Druckbelastung, später die Änderung der Thermokraft als Druckanzeiger zu verwenden, jedoch stellte sich heraus, dass die Empfindlichkeit zu gering war. Wir glauben aber, dass es möglich sein wird, bei entsprechender Verfeinerung der Ablesung auch so zum Ziel zu kommen. Schliesslich benutzten wir zur Druckbestimmung die elastische Deformation des Kapillarrohres bei Belastung. Bei endständigen Manometern ist es nur nötig, aus dem Ende des Kapillarrohres einige Windungen zu wickeln (siehe Fig. 3) und am Ende dieser Wicklung einen kleinen Spiegel anzubringen, dessen Ausschlag mit Skala und Fernrohr gemessen wird. Wie wir später zeigen werden, lässt sich diese Methode auch für nicht endständige Manometer leicht ausnutzen, indem man das Rohr bifilar wickelt, so dass man sozusagen die elastische Deformation eines Stückes der Verbindungsleitung zur Druckmessung benutzt.

Bei dem von uns schliesslich benutzten Modell (Fig. 3) hatte die Stahlkapillare einen äusseren Durchmesser von 1·5 mm und eine lichte

Weite von 0·15 mm. Die Spirale bestand aus zehn Windungen von 32 mm Durchmesser, so dass alles in allem das Volumen der Druckapparatur nur etwa 0·15 cm³ betrug. Bei einem Skalenabstand von etwa 3 m gaben 100 kg/cm² einen Ausschlag von etwa 1·3 mm. Auf diese Weise konnten 20 kg/cm² noch mit ziemlicher Genauigkeit abgelesen werden.

Bei den vorliegenden Versuchen diente das Spiralmanometer nur zur qualitativen Anzeige. Wir werden aber bei der Beschreibung unseres dritten Apparates (siehe Abschnitt 5) zeigen, dass man es auch sehr gut zu quantitativen Messungen verwenden kann.

Die Einfrierstelle.

Die Fig. 4 zeigt die Konstruktion des Apparates in der Umgebung der Einfrierstelle *E*. Die Kapillare *S* führt über *E* zum Manometer *M*. Im Vakuumgefäss G_3 hängt ein mit Blei ausgegossener Kupfermantel *C*, der in der Mitte einen massiven Kupferzylinder *Z* trägt, der oben spaltförmig eingefräst ist. Die U-förmig gebogene Stahlkapillare *S* wurde an dieser Stelle eingelötet. Ein kleines zwischen den Schenkeln von *S* eingebettetes Kupfergefäss *D* diente als Kondensationsraum für ein Dampfdruckthermometer. Unmittelbar neben *D* wurde (in der Figur nicht angegeben) in einer kleinen Vertiefung im Kupfer die eine Lötstelle eines Thermoelements Kupfer-Konstantan angebracht. Die Temperatur wurde im allgemeinen gleichzeitig am Dampfdruckthermometer und am Thermoelement (letzteres mittels Spiegelgalvanometer) abgelesen. Bei Temperaturen, bei denen kein geeignetes Kondensat zur Verfügung stand (wie etwa zwischen 30° und 40° abs.) wurde mit dem Thermoelement allein gearbeitet.

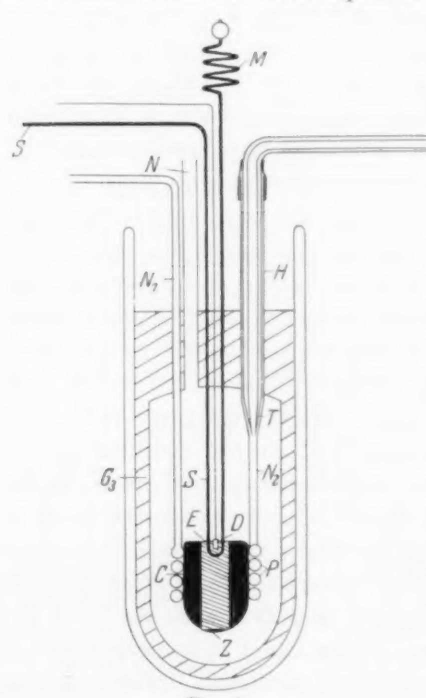


Fig. 4.

Die um D gewundene Kupferspirale P, die am einen Ende mittels des durch den Deckel geführten Neusilberrohrs N_1 in die Atmosphäre mündete, trug am anderen Ende an einem zweiten Neusilberrohr N_2 eine trichterförmige Erweiterung T, in der der eine Schenkel eines Dewar-Hebers H steckte. Das andre Ende des Dewar-Hebers führte in eine Flasche mit flüssigem Wasserstoff, während der ganze Apparat in einem mit flüssiger Luft gefüllten Dewar-Gefäss hing. Wurde nun G_3 durch das Neusilberrohr N evakuiert, so konnte man durch Anbringen einer Vakuumpumpe am freien Ende von N_1 etwas flüssigen Wasserstoff durch die Spirale saugen und so den Block auf jede Temperatur zwischen der des flüssigen Wasserstoffs und der der flüssigen Luft bringen. Wegen der grossen Wärmekapazität des Blockes bleibt die Temperatur sehr lange konstant. Zur Erwärmung des Blocks wurde statt der Pumpe eine Wasserstoffbombe an N_1 geschaltet und etwas warmes Gas durch die Spirale getrieben.

Gang der Messung.

Zuerst wurde die Einfrierstelle auf die gewünschte Temperatur gebracht. Sodann wurde in kleinen Schritten die Druckpumpe betrieben, wobei nach jedem Hub das Federmanometer, das Spiral-manometer und, zur Kontrolle, die Temperatur abgelesen wurden. Nach Erreichung eines scharf definierten Druckes blieb das Spiralmanometer stehen. Fig. 5 zeigt einen typischen Versuch dieser Art. Als Abszissen sind die am Federmanometer abgelesenen Drucke, als Ordinaten die im Spiegel des Spiralmanometers visierten Teilstriche eingetragen. Erwärmte man den Block ein wenig, dann gingen ruckartig beide Manometer wieder auf den gleichen Stand. Das beweist, dass bei diesen Versuchen, wie übrigens auch bei den in Abschnitt 5 beschriebenen, das Helium kurz vor der Verfestigung noch sehr dünnflüssig ist. Auf diese Weise konnten Schmelzdrucke bis etwa 3500 kg/cm² (etwa 30° abs.) bestimmt werden. Damit war zurzeit die Leistungsfähigkeit der Pumpe erschöpft.

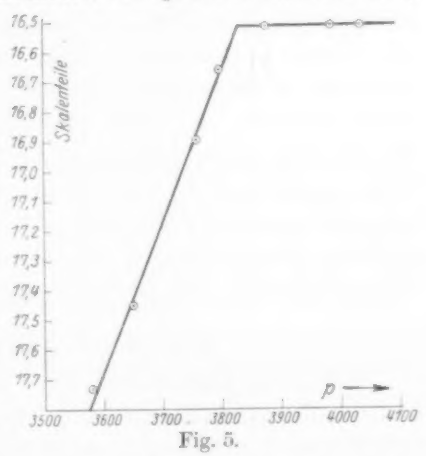


Fig. 5.

5. Apparat III.

Um zu noch höheren Drucken zu gelangen, hätte man eine neue Druckpumpe bauen können. Es erscheint uns durchaus möglich, den Druckbereich derartig konstruierter Pumpen bis zu etwa 10000 Atm. zu erweitern, und wir haben dies auch in Angriff genommen. Da aber ein solcher Neubau sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, haben wir zunächst einen anderen Weg beschritten, der ausserdem noch über das prinzipiell mit Druckpumpen erreichbare Gebiet hinaus zu führen scheint.

Ausnützung des thermischen Druckes.

Befindet sich ein Gas in einem geschlossenen Gefäss und erwärmt man ein Teil des Gefässes, so ist die dadurch bedingte Druckerhöhung ausser durch das Verhältnis des gekühlten zum ungekühlten Teil durch das Verhältnis der Temperaturen gegeben. Bei sehr hohen Drucken, bei denen die Zustandsgleichung unbekannt ist, kann man über die erreichbaren Drucke nichts Genaues aussagen, doch sind erfahrungsgemäss diese thermischen Drucke sehr hoch. Um einen möglichst günstigen Wirkungsgrad zu erzielen, ist es auf alle Fälle erwünscht, erstens einen möglichst grossen Teil des Apparats der Temperaturänderung auszusetzen, und zweitens von möglichst tiefen Temperaturen auszugehen. Vor allem ist es notwendig, während des letzten Stadiums die Pumpe auszuschalten, und zwar nicht nur um das schädliche Volumen zu verringern, sondern auch, weil von nun an Drucke in Frage kommen, die über die Leistungsfähigkeit des Materials der Pumpe hinausgehen. Da aber die Pumpe nicht ohne das Federmanometer ausgeschaltet werden konnte, wurde das Anbringen eines zweiten Spiralmanometers notwendig, das nun aber zur absoluten Druckmessung dienen musste. Es entstand somit die Frage, inwieweit die Spiralmanometer als Absolutinstrumente zu verwenden sind.

Das Spiralmanometer (zweite Form).

Wir haben eine Anzahl von Spiralen verschiedener Windungszahl und verschiedenen Durchmessers in dem uns zur Verfügung stehenden Druckbereich mit dem Federmanometer geeicht und fanden strenge Proportionalität zwischen Deformation und Druck. Das ist wegen der geringen Grösse der Deformation auch nicht verwunderlich und man kann daher ohne Bedenken die Aussagen dieser Instrumente extrapolieren, solange man noch sehr weit von der Elastizitätsgrenze entfernt ist. Es sei noch erwähnt, dass man durch einfache mechanische

und thermische Behandlung Nachwirkungserscheinungen zum Verschwinden bringen kann. Wir werden demnächst an andrer Stelle auf unsre Erfahrungen mit diesen Höchstdruckmanometern zurückkommen.

Um weitere Verbindungen zu vermeiden, bildeten, wie in der Fig. 6 angedeutet, die Manometer bifilar gewunden, so dass sie, wie bereits erwähnt, ein Stück der Hochdruckleitung wurden. Die Spiegel wurden an senkrechten, in Steinen gelagerten Achsen *A* befestigt, welche mittels Querbalken *H* mit der untersten Schleife der Manometer verbunden waren. Die Manometer waren ausserdem noch hängend angebracht, so dass man das in ihnen befindliche Volumen bei der Vorkühlung der Versuchsapparatur mit ausnutzen konnte.

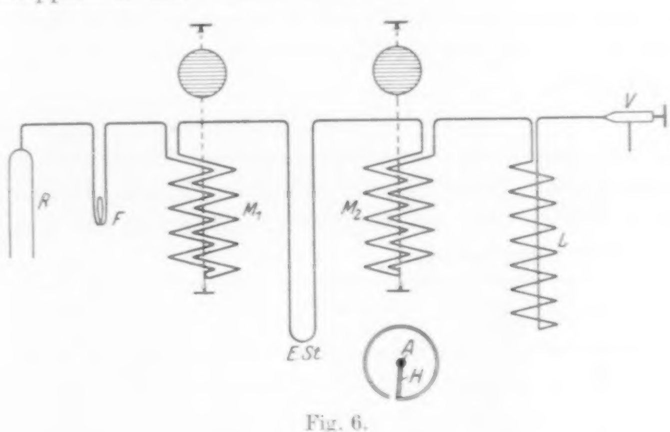


Fig. 6.

Ausser den Manometern enthielt die Druckleitung noch eine Anzahl von Vorratsspiralen, von denen eine in der Figur bei *L* angedeutet wurde, sowie ein weiteres Frierventil *F* zum Ausschalten der Pumpe. Da es sich aus vielen Gründen als zweckmässig erwiesen hatte, das Gas von oben in den Rezipienten eintreten zu lassen, wurde an diesem das ursprüngliche Frierventil entfernt, und am Ende der Hochdruckleitung ein eigens verfertigtes Ventil *V* angebracht, das einseitig gegen die höchsten Drucke dicht hielt.

Gang der Messung.

Der Versuch gestaltete sich folgendermassen. Zunächst wurden sämtliche Vorratsspiralen und beide Manometer mit flüssiger Luft gekühlt. Den Vordruck wählten wir so, dass bei der Leistungsgrenze der Pumpe das Quecksilber den ganzen Rezipienten erfüllte und bis in das Frierventil *F* hineinragte. Durch Anbringen eines Dewars

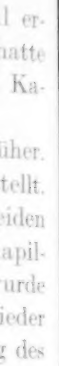
mit flüssiger Luft liessen wir dann das Quecksilber im Ventil erstarren. Hierauf konnte die Pumpe entlastet werden, und man hatte das ganze Gas in der wenige Zehntel Kubikzentimeter fassenden Kapillare eingesperrt.

Die Festlegung der Schmelzpunkte geschah jetzt ähnlich wie früher. An der Einfrierstelle wurde eine bestimmte Temperatur eingestellt. Sodann wurden die Vorratsspiralen sukzessive erwärmt und die beiden Manometer beobachtet. Wenn beim Erstarren des Heliums die Kapillare sich verstopfte, blieb das eine Manometer stehen. Hierauf wurde so lange warmer Wasserstoff durch P geleitet, bis die Kapillare wieder frei war, und ein weiterer Schmelzpunkt konnte nach Erhöhung des Druckes bestimmt werden. Durch Erwärmung sämtlicher Spiralen auf etwa 200° C mit heissem Paraffinöl liess sich der Druckbereich etwa verdoppeln.

Ergebnisse und Diskussion.

Die mit dem ersten Apparat gewonnenen Messergebnisse haben wir bereits in der I. Mitteilung veröffentlicht. In der Tabelle 1 (zweite und dritte Spalte) sind die sämtlichen bisher von uns gemessenen Schmelzpunkte eingetragen.

Messreihe	p (beob.) kg/cm²	T (beob.) abs.	T (ber.) abs.	T (ber.) — T (beob.)
+	827	12·2	12·2	0·0
+	919	13·0	13·1	+ 0·1
+	1106	14·7	14·7	0·0
+	1208	15·5	15·5	0·0
+	1344	16·7	16·7	0·0
+	1528	18·1	18·1	0·0
+	1580	18·4	18·5	+ 0·1
+	1648	18·9	18·9	0·0
+	1826	20·2	20·2	0·0
⊙	1894	20·4	20·4	0·0
⊙	1973	21·1	21·2	+ 0·1
⊙	2050	21·4	21·8	+ 0·4
⊙	2170	22·7	22·8	+ 0·1
⊙	2260	23·1	23·2	+ 0·1
△	2490	24·1	24·6	+ 0·5
⊙	2640	25·6	25·6	0·0
△	2780	25·8	26·4	+ 0·6
⊙	2960	27·9	27·5	— 0·4
⊙	3270	29·6	29·3	— 0·3
⊙	3530	31·2	30·8	— 0·4
⊙	3690	32·4	31·7	— 0·7
⊡	3910	33·0	32·8	— 0·2
⊡	4540	36·7	36·1	— 0·6
⊡	4910	38·4	38·1	— 0·3
⊡	5230	39·4	39·6	+ 0·2
⊡	5630	42·0	41·5	— 0·5



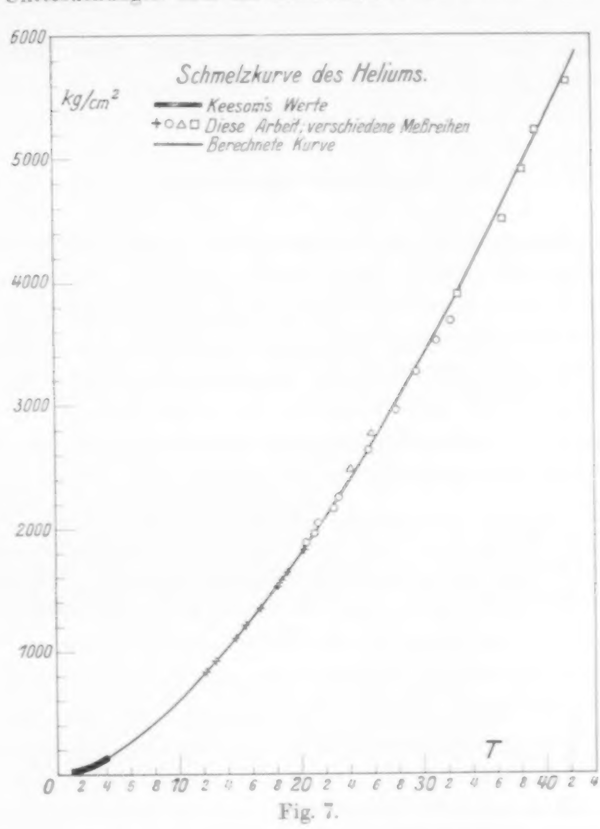

Schmelzkurve des Heliums.
kg/cm²
Keesom's Werte
+○△□ Diese Arbeit; verschiedene Meßreihen
Berechnete Kurve
T

Fig. 7.

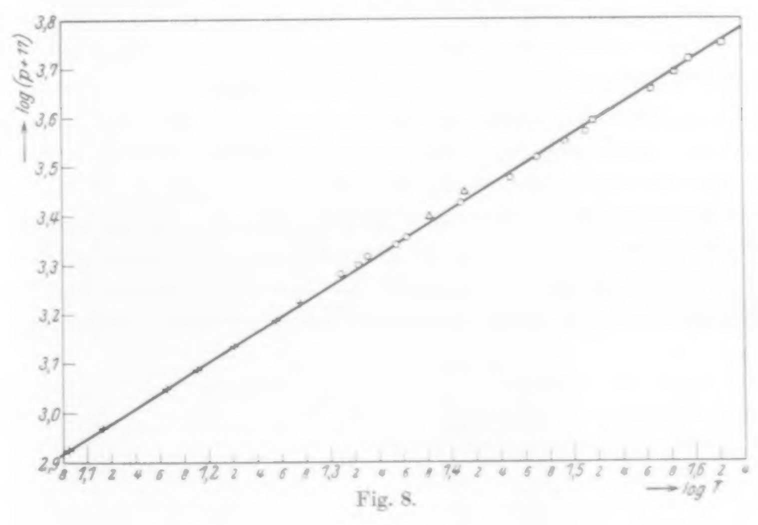

log (p+17)
log T

Fig. 8.

Der eine von uns hatte vor einiger Zeit[1]), zwei halbempirische Schmelzdruckformeln

$$\log(p+a) = c\log T + b \tag{1}$$

und

$$\log(p+a) = \frac{c}{T} + b \tag{2}$$

aufgestellt, und mit Erfolg auf sämtliche bereits untersuchte Substanzen angewandt. Dabei wurde bereits erwähnt, dass die hier als (1) bezeichnete Formel zur Darstellung der Versuchsergebnisse vielleicht etwas besser geeignet sei als die andre. Wegen des engen, bei den übrigen Substanzen untersuchten Temperaturbereichs war eine klare Entscheidung jedoch nicht möglich. In unsrer vorigen Arbeit wurde erwähnt, dass die ersten Messergebnisse beim Helium sich durch eine dieser Formeln sehr gut wiedergeben liessen. Sie lautete mit Zahlenwerten[2]):

$$\log_{10}(p+17)\,\mathrm{kg/cm^2} = 1{\cdot}5544\,\log_{10} T + 1{\cdot}236$$

Es erwies sich jetzt, dass diese Formel auch die weiteren Ergebnisse gut wiedergibt (siehe Spalten 4 und 5 der Tabelle).

Wie die Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung noch nicht vollkommen. Jedoch sind die Fehlerquellen sowohl bei der Druckbestimmung als auch bei der Temperaturmessung erheblich, wie man besonders aus den systematischen Unterschieden der verschiedenen Messreihen sieht. Jedoch ist aus den Fig. 7 und 8, welche die Schmelzdrucke als Funktion der Temperatur bzw. in der Form $\log(p+17)$ als Funktion von $\log T$ darstellen, und in denen die ausgezogenen Linien die berechneten Werte angeben, zu ersehen, dass keine systematischen Abweichungen von der Formel vorliegen.

Bei diesen über ein so breites Temperaturbereich sich erstreckenden Daten ergab sich nun, dass die oben erwähnte Formel (2) mit den Versuchsergebnissen gar nicht in Einklang zu bringen war, so dass jetzt endgültig für die Formel (1) entschieden ist. Dasselbe Ergebnis folgt übrigens auch aus den in einer bald erscheinenden Arbeit beschriebenen Messungen an einigen weiteren Substanzen, in der wir auch näher auf die Diskussion der Formel eingehen werden.

---

[1]) Simon und Glatzel, Z. anorgan. Chem. **178**, 309. 1929. [2]) In einer früheren Mitteilung (Z. Elektrochem. **35**, 618. 1929) stand in der Formel infolge eines Druckfehlers $(p+171)$ statt $(p+17)$.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine mit Quecksilber arbeitende Druckpumpe beschrieben, die es gestattet, Gase bis zu 3500 Atm. zu komprimieren.

2. Es wird ein Apparat beschrieben, der die Schmelzkurve des Heliums durch den Nachweis der Schmelzwärme zu bestimmen erlaubt.

3. Es wird ein Apparat beschrieben, mit dessen Hilfe die Schmelzkurve des Heliums bei hohen Drucken durch den Nachweis der Verstopfung eines Rohres bestimmt wird.

4. Es wird eine Methode angegeben, durch die der Druckbereich unter Ausnutzung des thermischen Druckes wesentlich erweitert werden kann.

5. Mit den beschriebenen Apparaten wird die Schmelzkurve des Heliums von 12° und 800 Atm. bis zu 42° abs. und 5600 Atm. aufgenommen.

6. Die Schmelzkurve des Heliums lässt sich innerhalb der Fehlergrenzen durch eine früher beschriebene halbempirische Formel wiedergeben.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglichte durch Bereitstellung der notwendigen Mittel und Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (R.), die Durchführung dieser Versuche.

Bei dem Bau der Hochdruckapparatur und bei ihrer Aufstellung unterstützte uns einige Monate lang Herr Dr. GUNTHER GLATZEL, wofür wir ihm auch hier bestens danken.

Die für diese Versuche benötigte Menge von 28 Liter flüssigen Wasserstoffs wurde uns vom Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung gestellt. Seinem Leiter, Herrn Oberregierungsrat Dr. MEISSNER, wie auch Herrn Ingenieur GILOI sind wir für ihr stetes Entgegenkommen besonders verpflichtet.

Schliesslich möchten wir der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft dafür danken, dass sie uns auch diesmal das benötigte Helium durch Vermittlung von Herrn Direktor Dr. D'ANS kostenlos überliess.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut der Universität.

Berichtigung zu der Arbeit: Der Einfluss des Wasserdampfes auf die Wärmestrahlung explodierender Gasgemische. Die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen.

Von

Kurt Wohl und Günther v. Elbe.

(Eingegangen am 22. 9. 29.)

Wir haben in unserer Abhandlung (diese Zeitschrift Abt. B, Bd. 5 auf S. 261) bemerkt, dass bei der von A. Eucken im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 8, Teil 1 (Energie- und Wärmeinhalt) auf S. 445 vorgenommenen Prüfung der theoretischen Formel für die spezifische Wärme des Wasserstoffs an den von einem von uns experimentell bestimmten Werten ein Versehen unterlaufen sei, insofern die unter „$C_{v\,\text{ber}}$" verzeichneten Werte nicht wie angegeben mit dem optisch gefundenen $\beta\nu = 6100$, sondern mit dem seinerzeit von einem von uns ermittelten $\beta\nu = 5340$ berechnet seien. Wir hatten jedoch leider übersehen, dass dem mit $\beta\nu = 6100$ berechneten „Schwingungsgliede" der spezifischen Wärme ein weiteres Glied hinzugefügt war, das die Dehnung des H_2-Moleküls durch Zentrifugalkraft berücksichtigt, und das in dem betrachteten Temperaturintervall sehr nahe gleich der Differenz des mit $\beta\nu = 5340$ und 6100 berechneten Schwingungsgliedes ist. Irgendwelche Folgerung haben wir aus unserer irrtümlichen Bemerkung nicht gezogen.